

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

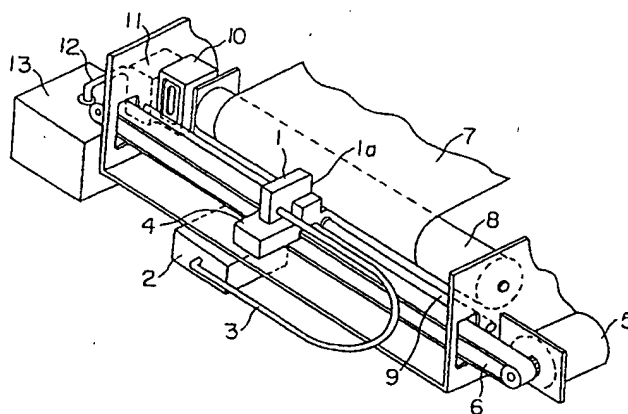
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C09D 11/10, 11/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/67337</p> <p>(43) 国際公開日 1999年12月29日 (29.12.99)</p>									
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03375</p> <p>(22) 国際出願日 1999年6月24日 (24.06.99)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平10/177887</td> <td>1998年6月24日 (24.06.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/315998</td> <td>1998年11月6日 (06.11.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/333013</td> <td>1998年11月24日 (24.11.98)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION)[JP/JP] 〒163-0811 東京都新宿区西新宿二丁目4番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ)</p> <p>宮林利行(MIYABAYASHI, Toshiyuki)[JP/JP] 加藤真一(KATO, Shinichi)[JP/JP] 〒399-8502 長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano, (JP)</p>		特願平10/177887	1998年6月24日 (24.06.98)	JP	特願平10/315998	1998年11月6日 (06.11.98)	JP	特願平10/333013	1998年11月24日 (24.11.98)	JP	<p>(74) 代理人 佐藤一雄, 外(SATO, Kazuo et al.) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平10/177887	1998年6月24日 (24.06.98)	JP									
特願平10/315998	1998年11月6日 (06.11.98)	JP									
特願平10/333013	1998年11月24日 (24.11.98)	JP									

(54)Title: INK COMPOSITION PROVIDING IMAGE EXCELLENT IN LIGHT STABILITY

(54)発明の名称 耐光性に優れた画像を実現するインク組成物



(57) Abstract

A color material providing an ink composition being excellent in light stability, water resistance, coloring properties and heat resistance and an ink composition comprising the same. The ink composition comprises a color material, a polymer having a moiety which has ultra-violet rays absorbing activity and/or light stability imparting activity, water and a water-soluble organic solvent, wherein the color material is contained in the polymer. The ink composition has two preferred embodiments. In a first embodiment, the ink composition contains the color material as a dispersing agent. In a second embodiment, the polymer is present in the form of particles containing the color material. And, the ink composition comprises a dye or a pigment and a polymer having a moiety which has ultra-violet rays absorbing activity and/or light stability imparting activity, wherein the color material is contained in the polymer and is present in the form of

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



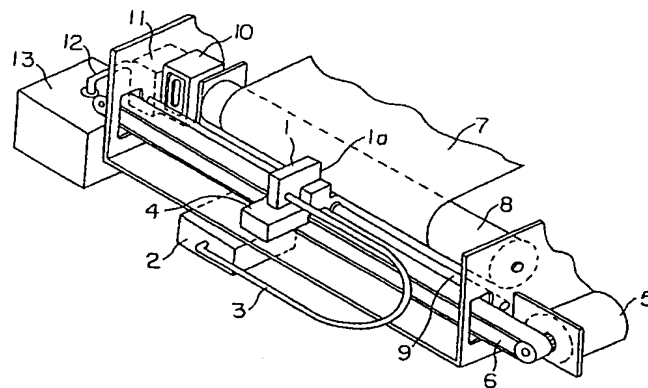
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C09D 11/10, 11/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/67337</p> <p>(43) 国際公開日 1999年12月29日 (29.12.99)</p>									
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03375</p> <p>(22) 国際出願日 1999年6月24日 (24.06.99)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平10/177887</td> <td>1998年6月24日 (24.06.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/315998</td> <td>1998年11月6日 (06.11.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/333013</td> <td>1998年11月24日 (24.11.98)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION)[JP/JP] 〒163-0811 東京都新宿区西新宿二丁目4番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 宮林利行(MIYABAYASHI, Toshiyuki)[JP/JP] 加藤真一(KATO, Shinichi)[JP/JP] 〒399-8502 長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano, (JP)</p>		特願平10/177887	1998年6月24日 (24.06.98)	JP	特願平10/315998	1998年11月6日 (06.11.98)	JP	特願平10/333013	1998年11月24日 (24.11.98)	JP	<p>(74) 代理人 佐藤一雄, 外(SATO, Kazuo et al.) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平10/177887	1998年6月24日 (24.06.98)	JP									
特願平10/315998	1998年11月6日 (06.11.98)	JP									
特願平10/333013	1998年11月24日 (24.11.98)	JP									

(54)Title: INK COMPOSITION PROVIDING IMAGE EXCELLENT IN LIGHT STABILITY

(54)発明の名称 耐光性に優れた画像を実現するインク組成物



(57) Abstract

A color material providing an ink composition being excellent in light stability, water resistance, coloring properties and heat resistance and an ink composition comprising the same. The ink composition comprises a color material, a polymer having a moiety which has ultra-violet rays absorbing activity and/or light stability imparting activity, water and a water-soluble organic solvent, wherein the color material is contained in the polymer. The ink composition has two preferred embodiments. In a first embodiment, the ink composition contains the color material as a dispersing agent. In a second embodiment, the polymer is present in the form of particles containing the color material. And, the ink composition comprises a dye or a pigment and a polymer having a moiety which has ultra-violet rays absorbing activity and/or light stability imparting activity, wherein the color material is contained in the polymer, and is present in the form of particles.

(57)要約

耐光性、耐水性、発色性、および耐擦性において優れたインク組成物を実現する色材およびそれを含んでなるインク組成物が開示されている。本発明によるインク組成物は、色材と、該色材を包含する、分子鎖中に紫外線吸収活性および／または光安定化活性を有する部位を有してなる高分子と、水と、水溶性有機溶剤とを少なくともを含んでなるものである。さらに、本発明によるインク組成物は、二つの好ましい態様からなる。その第一の態様によるインク組成物は、前記高分子が分散剤として前記色材を包含するものである。その第二の態様によるインク組成物は、前記高分子が前記色材を包含した微粒子の形態にあるものである。またさらに、本発明による色材は、染料または顔料と、それを包含する分子鎖中に紫外線吸収活性および／または光安定化活性を有する部位を有してなる高分子とからなり、かつ微粒子の形態にあるものである。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 明 細 書

## 耐光性に優れた画像を実現するインク組成物

## [発 明 の 背 景]

発明の分野

本発明はインク組成物およびそれに用いられる色材に関し、更に詳しくはインクジェット記録方法に好ましく用いられるインク組成物およびそれに用いられる色材に関する。

背景技術

インク組成物を用いた記録方法にあっては、色材を溶解または分散させる溶媒成分が必須である。この溶媒成分は安全性の観点から水および水溶性有機溶媒との混合溶媒が広く用いられている。インク組成物が記録媒体上に適用されると、この溶媒成分が記録媒体にしみこむかまたは蒸発することで、色材成分を記録媒体上に定着させ、文字または画像の記録が行われる。得られた画像には種々の性能、例えば、画像のにじみがないこと、発色性に優れること、画像が水に触れてもにじまないこと（すなわち耐水性に優れること）、画像をこすっても画像が容易に劣化しないこと（すなわち耐擦性に優れること）、得られた画像の経時的色変化がおきないこと（すなわち耐光性に優れること）などが要求される。

それら要求性能の中でとりわけ耐水性および耐光性については、その性能を改善するために種々の提案がなされている。

水溶性染料はその良好な水溶性ゆえ水性インク組成物の色材として多用されている。しかし、良好な水溶性ゆえ、水溶性染料を着色剤としたインク組成物により得られた画像は、水に触れると染料が再び溶解してしまうおそれがある。つまり、得られた画像の耐水性が問題とされている。また、染料は一般に耐光性に劣ることが指摘されている。よって、染料を色材として含むインク組成物にあって画像の耐水性および耐光性の改善が図れる手法が望まれている。

水溶性の色材に代わって顔料などの非水溶性の色材を分散させたインク組成物が提案されている。ここで、非水溶性の色材の場合、水系溶媒に良好に分散させ

るため分散剤が用いられるのが一般的である。しかし、この分散剤は、得られた画像に水が接触したとき、色材を再び水に溶解させるように作用することがあり、結果として画像の耐水性を十分に改善できないおそれがある。

さらに、カーボンブラックのような無機顔料および銅フタロシアニン顔料のような含金属有機顔料は耐光性に優れるが、他の有機顔料の多くは十分な耐光性が得られないことが指摘されていた。よって、このような有機顔料を色材として用いたインク組成物の耐光性を向上させる手法が求められているといえる。

さらに近時、カラー画像を複数のインク組成物で形成することが行われている。このような複数のインク組成物を用いるカラー画像にあっては、一色でも耐光性に劣るものが存在すると画像の色相が変わりカラー画像の品質が極端に劣化する。よって、カラーインク組成物にあっては、より制御された耐光性が要求される。

また、最近、インクジェット記録プリンタが広く普及し始めている。このインクジェット記録方法は、インク組成物の小液滴を飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させて印刷を行う印刷方法である。この方法は、比較的安価な装置で高解像度、高品位の画像を、高速で印刷可能という特徴を有する。特にカラーインクジェット記録装置は、画像品質が向上し、写真の出力機としても利用され、デジタル印刷機、プロッター、CAD出力デバイス等としても利用されるに至っている。このような広く利用されるに至っているインクジェット記録プリンタによって印刷された画像は、様々な利用の形態が考えられ、特に写真仕様の印刷物などはディスプレイとして長時間蛍光灯または屋外等の直射日光に暴露される場所におかれることが考えられる。よって、インクジェット記録方法に用いられるインク組成物において耐光性は極めて重要な要求性能となっている。

インク組成物の耐光性を向上させる手段として、紫外線吸収剤または光安定剤のインク組成物中への添加が考えられる。しかしながら、紫外線吸収剤および光安定化剤の多くは油溶性であることから、水溶性インク組成物に十分な量を存在させることが難しい。

#### [発 明 の 概 要]

本発明者らは、今般、分子鎖中に紫外線吸収活性または光安定化活性を有する



## 3

部位を存在させた高分子により色材を包含させることにより、優れた性能、特に耐光性、耐水性、発色性、および耐擦性において優れたインク組成物が得られるとの知見を得た。

よって、本発明は、優れた性能、特に耐光性、耐水性、発色性、および耐擦性において優れたインク組成物の提供をその目的としている。

また、本発明は、優れた性能、特に耐光性、耐水性、発色性、および耐擦性において優れたインク組成物を実現する色材の提供をその目的としている。

そして、本発明によるインク組成物は、色材と、該色材を包含する、分子鎖中に紫外線吸収活性および／または光安定化活性を有する部位を有してなる高分子と、水と、水溶性有機溶剤とを少なくともを含んでなるものである。

さらに、本発明によるインク組成物は、二つの好ましい態様からなる。

その第一の態様によるインク組成物は、前記高分子が分散剤として前記色材を包含するものである。

その第二の態様によるインク組成物は、前記高分子が前記色材を包含した微粒子の形態にあるものである。

またさらに、本発明による色材は、染料または顔料と、それを包含する分子鎖中に紫外線吸収活性および／または光安定化活性を有する部位を有してなる高分子とからなり、かつ微粒子の形態にあるものである。

#### [図面の簡単な説明]

図1は、インクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッドとインクタンクがそれぞれ独立してなり、インク組成物はインクチューブにより記録ヘッドに供給される。

図2は、記録ヘッドのノズル面の拡大図であり、1cが、インク組成物が吐出される複数のノズルが縦方向に並んで設けられてなるノズル面である。

図3は、図2の記録ヘッドを用いたインクジェット記録を説明する図である。図中で、31はインク組成物が印字されたものである。

図4は、インクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッドとインクタンクが一体化されてなる。

## [発明の具体的説明]

インク組成物

本発明によるインク組成物はインク組成物を用いた記録方式に用いられる。インク組成物を用いた記録方式とは、例えば、インクジェット記録方式、ペン等による筆記具による記録方式、その他各種の印字方式が挙げられる。特に本発明によるインク組成物は、インクジェット記録方法に好ましく用いられる。

本発明によるインク組成物は、色材と、この色材を包含する、分子鎖中に紫外線吸収活性および／または光安定化活性を有する部位を有してなる高分子と、水と、水溶性有機溶剤とを少なくともも含んでなる。本発明にあって、高分子が色材を「包含する」とは、好ましくは高分子が分散剤として色材を包含するものであるか、または高分子が色材を包含し、かつ微粒子の形態にあることを意味する。

また、本発明において、紫外線吸収活性とは紫外線のエネルギーを吸収して最終的に熱エネルギーなどとして放出する性質を意味する。例えば、紫外線のエネルギーをケト・エノール型互変異性により徐々に熱エネルギーに変換して放出する性質である。また、光安定化活性とは、紫外線のエネルギーによって生じたラジカルの補足、ヒドロペルオキシドの分解、重金属の捕捉、一重項酸素の消失によって、その影響を消失させ、物質を安定に存在させる性質を意味する。

第一の態様によるインク組成物

本発明の第一の態様によるインク組成物は、分子鎖中に紫外線吸収活性および／または光安定化活性を有する部位を有してなる高分子が分散剤として、色材を包含するように含んでなるものである。すなわち、この態様において高分子は分散剤として機能し、かつ色材の周囲を包含する。従って、この態様において、色材と分散剤は分散工程を経て、色材分散液としてインク組成物に添加されるのが一般的である。

本発明のこの態様において、高分子は分子鎖中に紫外線吸収活性および／または光安定化活性を有する部位を有してなるものである。

本発明の好ましい態様によれば、この高分子は、紫外線吸収活性および／または光安定化活性を有する部位を有するモノマーを重合成分とする重合体または共

重合体、または高分子に紫外線吸収活性および／または光安定化活性を有する部位がグラフト重合されたものを意味する。

(a) 高分子

この態様において骨格となる高分子の例としては、まず、天然高分子が挙げられ、その具体例としては、にかわ、ゼラチン、カゼイン、アルブミンなどのタンパク質類、アラビアゴム、トラガントゴムなどの天然ゴム類、サポニンなどのグルコシド類、アルギン酸及びアルギン酸プロピレングリコールエステルアルギン酸トリエタノールアミン、アルギン酸アンモニウムなどのアルギン酸誘導体、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシセルロースなどのセルロース誘導体などが挙げられる。

さらに、本発明の好ましい態様によれば、骨格となる高分子の例として、合成高分子が挙げられ、その具体例としてはアクリルコポリマー、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン等の水に溶解する水溶性高分子が挙げられる。とりわけ、疎水性基を持つモノマーと親水性基を持つモノマーとの共重合体または疎水性基と親水性基を分子構造中に併せ持ったモノマーからなる重合体が好ましいものとして挙げられる。別の好ましい例としては、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、ポリアクリル酸、アクリル酸－アクリルニトリル共重合体、アクリル酸カリウム－アクリルニトリル共重合体、酢酸ビニル－アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸－アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系樹脂、スチレン－アクリル酸共重合体、スチレン－メタクリル酸共重合体、スチレン－メタクリル酸－アクリル酸エステル共重合体、スチレン－ $\alpha$ －メチルスチレン－アクリル酸共重合体、スチレン－ $\alpha$ －メチルスチレン－アクリル酸－アクリル酸エステル共重合体などのスチレン－アクリル樹脂、スチレン－マレイン酸共重合体、スチレン－無水マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン－アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン－マレイン酸共重合体、及び酢酸ビニル－エチレン共重合体、酢酸ビニル－脂肪酸ビニルエチレン共重合体、酢酸ビニル－マレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニル－クロトン酸共重合体、酢酸ビニル－アクリル酸共重合体などの酢酸ビニル系共重合体及びそれらの塩が挙げられる。

この態様において分散剤として機能する高分子は、その数平均または重量平均

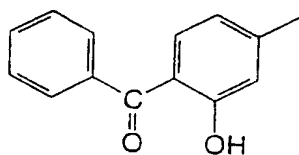
分子量のいずれか一方が1,000～50,000であるものが好ましい。

また、これらの高分子は必要に応じて、アンモニウム、アミン、無機アルカリ等の中和剤で適宜調製して用いられてよい。

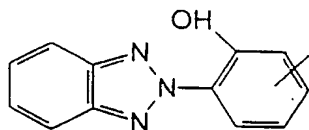
本発明の好ましい態様によれば、この態様において高分子は、アクリルコポリマーが好ましく、これは公知の溶液重合によって得ることができる。

この態様において、前記紫外線吸収活性および／または光安定化活性を有する部位とは、芳香族単環炭化水素基、縮合多環芳香族炭化水素基、複素単環基、および縮合複素環基からなる群から選択され、200～400nmの領域に吸収能を有するものを意味する。さらに前記紫外線吸収活性および／または光安定化活性を有する部位の具体例としては、ベンゾトリアゾール骨格、ベンゾフェノン骨格、サリチレート骨格、シアノアクリレート構造、ヒンダードフェノール骨格、またはヒンダードアミン骨格を有するものが挙げられる。

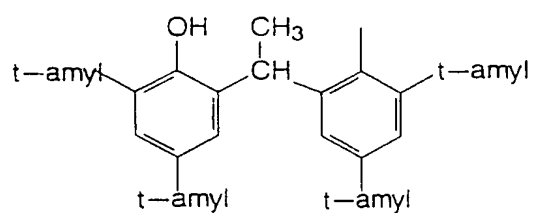
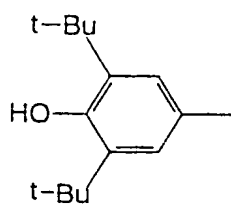
これら骨格の具体的構造を示せば、  
ベンゾフェノン骨格：



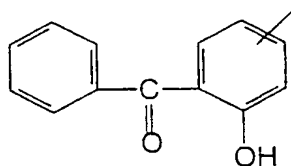
ベンゾトリアゾール骨格：



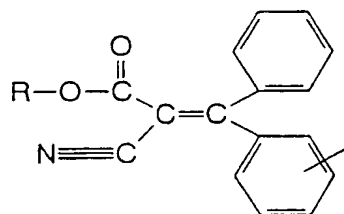
ヒンダードフェノール骨格：



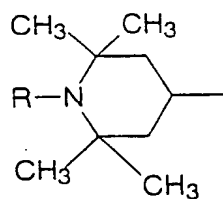
サリチレート骨格：



シアノアクリレート骨格：



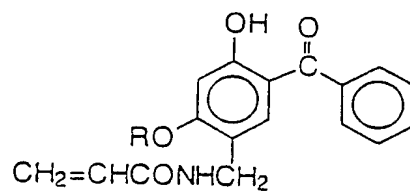
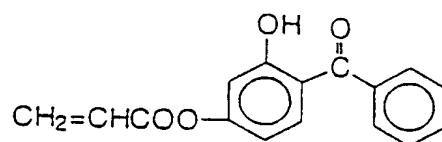
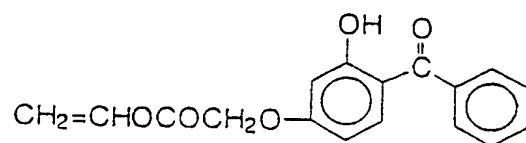
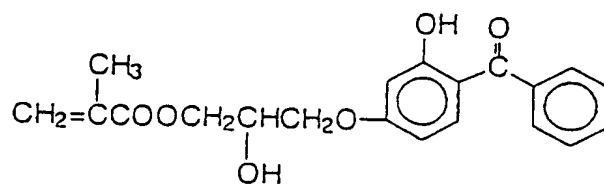
および、ヒンダードアミン骨格：



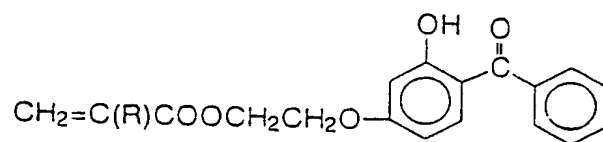
である。

本発明において、分子鎖中に紫外線吸収活性および／または光安定化活性を有する部位を有してなる高分子は、紫外線吸収活性および／または光安定化活性を有する部位を有するモノマーを重合成分とし、それを重合させたホモポリマーまたは、他のモノマーと共重合させたコポリマーとして得ることができる。あるいは、分子鎖中に紫外線吸収活性および／または光安定化活性を有する部位を有してなる高分子は、高分子に、紫外線吸収活性および／または光安定化活性を有する部位をグラフト重合することにより得ることも可能である。このような製造法に好ましく用いられる、紫外線吸収活性および／または光安定化活性を有する部位を有してなるモノマーとしては、紫外線吸収活性および／または光安定化活性を有する部位と、エチレン性不飽和結合とを有するモノマーが挙げられる。さらにこのようなモノマーの具体例としては、エチレン性不飽和結合を有するベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、エチレン性不飽和結合を有するベンゾフェノン系紫外線吸収剤、エチレン性不飽和結合を有するサリチレート紫外線吸収剤、エチレン性不飽和結合を有するシアノアクリレート系紫外線吸収剤、エチレン性不飽和結合を有するヒンダードフェノール系紫外線吸収剤、またはエチレン性不飽和結合を有するヒンダードアミン系光安定化剤が挙げられる。さらにこれらモノマーのエチレン性不飽和結合は、メタクロイル基、アクロイル基、ビニル基、アリル基として与えられてよい。

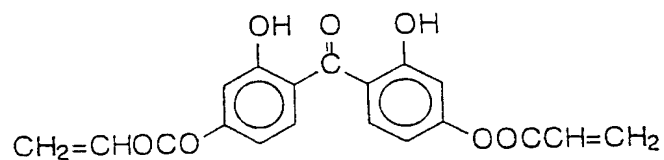
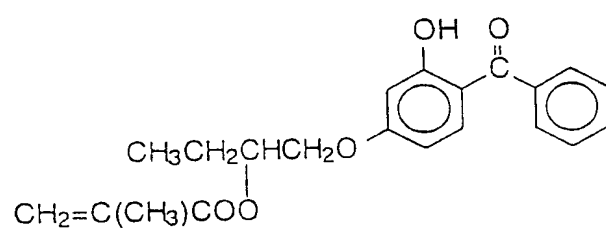
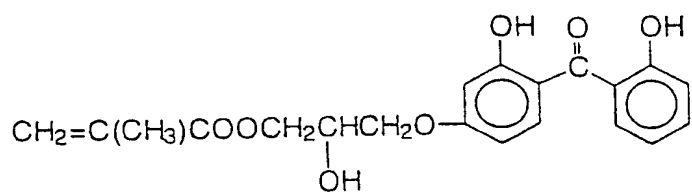
このようなモノマーの具体例としては、次のものが挙げられる。まず、ベンゾフェノン骨格を有する紫外線吸収部位を有するモノマーの具体例としては、次のものが挙げられる。



R = CH<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>



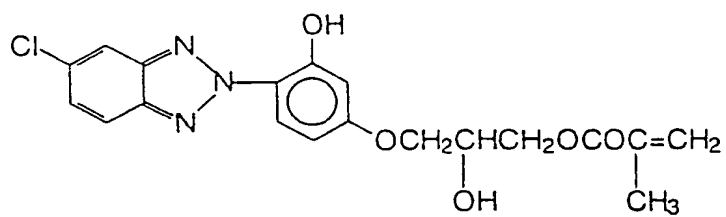
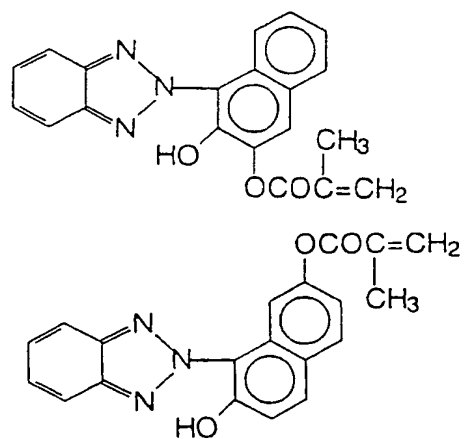
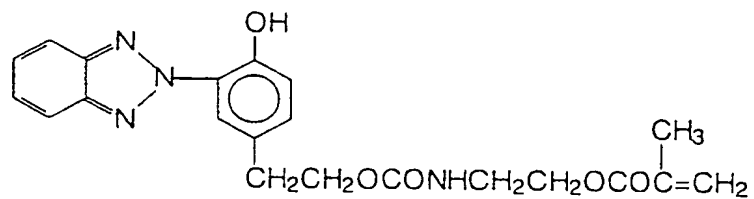
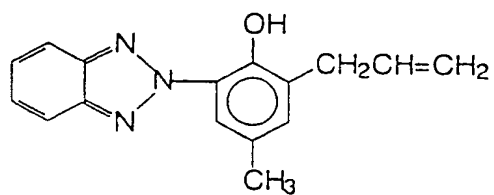
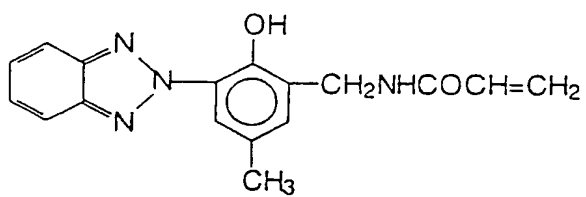
R = H, CH<sub>3</sub>



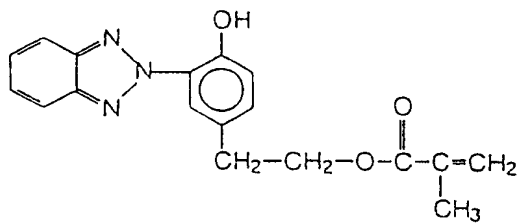
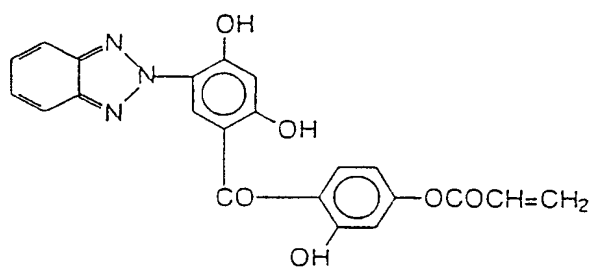
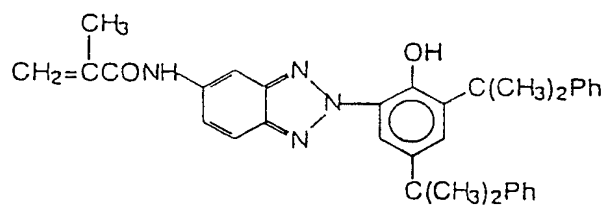
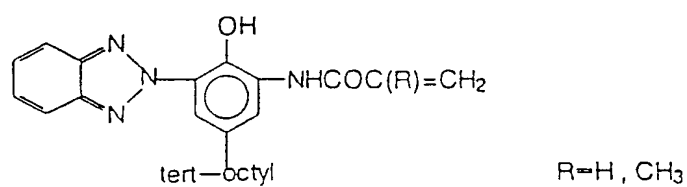
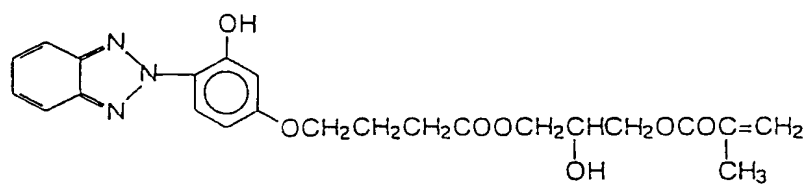
また、ベンゾトリアゾール骨格を有する紫外線吸収部位を有するモノマーの具体例としては、次のものが挙げられる。



11

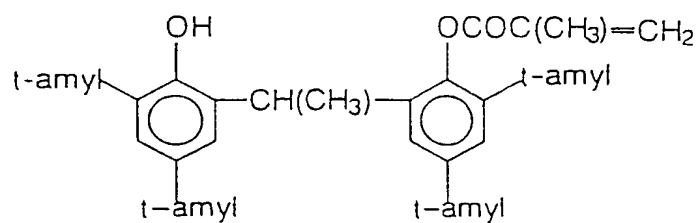
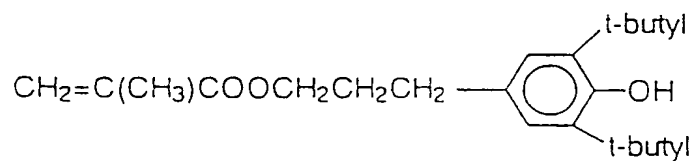
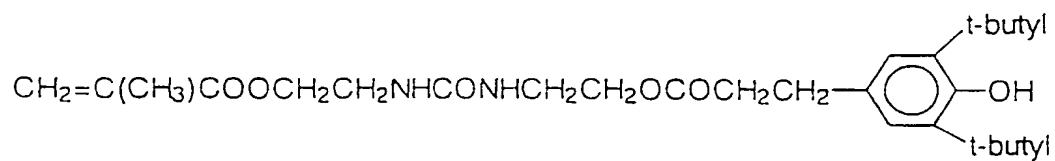
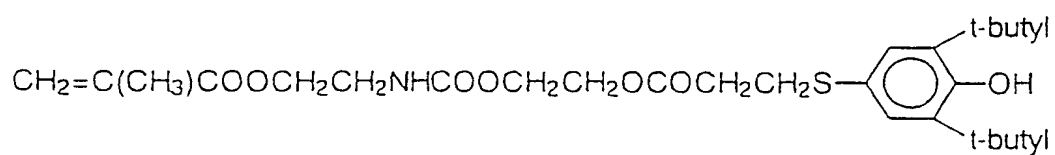
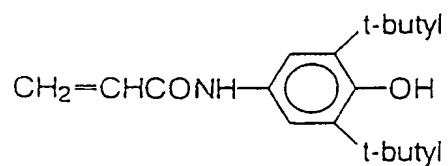


12

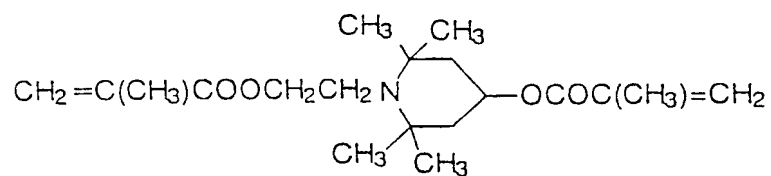
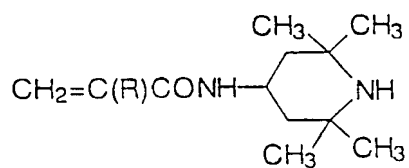
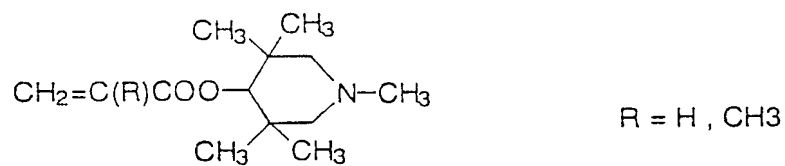
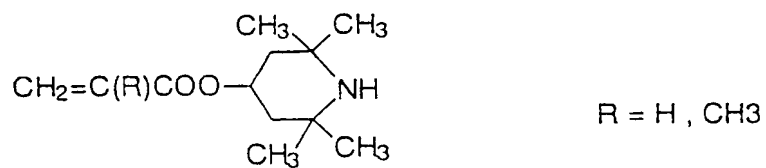


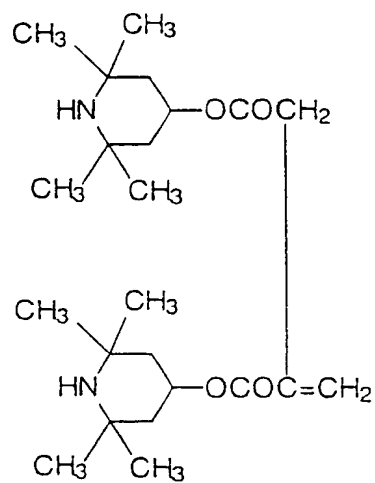
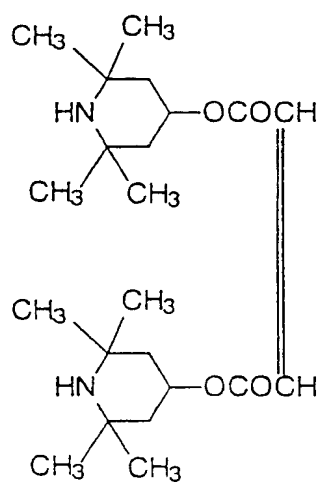
## 13

さらに、ヒンダードフェノール骨格を有する紫外線吸収部位を有するモノマーの具体例としては、次のものが挙げられる。



また、ヒンダードアミン骨格を有する光安定部位を有するモノマーの具体例としては、次のものが挙げられる。





紫外線吸収能および／または光安定化能を有する部位を有するモノマーとして、市販されているものを利用することも可能であり、市販品の例としては、ベンゾトリアゾール骨格を有する紫外線吸収部位を有するモノマーとして、大塚化学株式会社から入手可能なR U V A-93 (2-(2'-ヒドロキシ-5-メチルアクリルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール) が挙げられる。また、ヒンダートアミン骨格を有する光安定化部位を有するモノマーとして、旭電化工業株式会社から入手可能なアデカスタブL A-82 (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルメタクリレート)、同L A-87 (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルメタクリレート) が挙げられる。

この態様に用いられる公知の溶液重合によって得ることができる。例えば、紫外線吸収能および／または光安定化能を有する部位を有するモノマーと、他のモノマー成分とを、重合触媒の存在下に溶媒中において溶液重合させることによって製造することができる。この溶液重合は公知の文献、例えば特開昭59-162163号公報、特公平2-11542号公報、特公平2-7901号公報、特公平2-7897号公報に記載されている。

紫外線吸収能および／または光安定化能を有する部位を有するモノマーと共に重合される他のモノマーの例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、n-アミル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシルエチ(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート等のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルおよび酢酸ビニル等のビニルエステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等、スチレン、2-メチルスチレン、ビニルトルエン、t-ブチルスチレン、クロルスチレン、ビニルアニソール、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン

等の芳香族ビニル類；塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン類；エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブタジエン、ビニルピロリドン、塩化ビニル、ビニルエーテル、ビニルケトン、クロロプレン等と、カルボキシル基を含むアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸またはそのモノアルキルエステル、イタコン酸またはそのモノアルキルエステル、フマル酸またはそのモノアルキルエステルなどのエチレン性不飽和カルボン酸；アミド基を有するアクリルアミド、N，N-ジメチルアクリルアミド等、アミノ基を含むN-メチルアミノエチルメタクリレート、N-メチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルアミノエステル類；N-（2-ジメチルアミノエチル）アクリルアミド、N-（2-ジメチルアミノエチル）メタクリルアミド、N，N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、等のアルキルアミノ基を有する不飽和アミド類等と、ビニルピリジン等のモノビニルピリジン類、ジメチルアミノエチルビニルエーテルなどのアルキルアミノ基を有するビニルエーテル類；ビニルイミダゾール等、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸およびその塩、2-アクリロイルアミノ-2-メチルプロパンスルホン酸、およびその塩等のスルホン基を有するものが挙げられる。これらのモノマーは、単独または二種以上を混合して用いることができる。

本発明の好ましい態様によれば、この態様における高分子は、構造中に疎水性基と親水性基とを有するものであることが好ましい。親水性基の例としては、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アミド基、アミノ基などが挙げられる。これらは単独または二種以上を含まれていてもよい。

親水性基を有するモノマーは、上記したもの内、例えばカルボキシル基を含むアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸またはそのモノアルキルエステル、イタコン酸またはそのモノアルキルエステル、フマル酸またはそのモノアルキルエステルなどのエチレン性不飽和カルボン酸；アミド基を有するアクリルアミド、N，N-ジメチルアクリルアミド等、アミノ基を含むN-メチルアミノエチルメタクリレート、N-メチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメ

タクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルアミノエステル類；N-（2-ジメチルアミノエチル）アクリルアミド、N-（2-ジメチルアミノエチル）メタクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、等のアルキルアミノ基を有する不飽和アミド類等と、ビニルピリジン等のモノビニルピリジン類、ジメチルアミノエチルビニルエーテルなどのアルキルアミノ基を有するビニルエーテル類；ビニルイミダゾール等、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸およびその塩、2-アクリロイルアミノ-2-メチルプロパンスルホン酸、およびその塩等のスルホン基を有するものが挙げられる。

疎水性基の例としては、アルキル基、置換アルキル基、芳香族単環水素基、宿合多環芳香族炭化水素基、複素単環基、宿合複素環基などが挙げられる。これらは単独または二種以上を含まれていてもよい。

この態様において、高分子は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、またはグラフト共重合体のいずれであってもよい。

本発明の第一の態様において、この高分子の添加量は適宜決定されてよいが、インク組成物に対して0.01～30重量％程度が好ましく、より好ましくは0.1～20重量％程度である。

#### (b) 色材

本発明の第一の態様において、色材は染料および顔料のいずれであってもよい。が、顔料が好ましい。

染料としては、油溶性染料、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料、分散染料、建染染料、可溶性建染染料、反応分散染料、など各種染料を使用することができる。

また、顔料としては、無機顔料、有機顔料を使用することができる。無機顔料としては、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。また、有機顔料としては、アゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料など



を含む)、多環式顔料(例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など)、染料キレート(例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど)、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用できる。

特に黒インクとして使用されるカーボンブラックとしては、三菱化学製のNo. 2300, No. 900, MCF88, No. 33, No. 40, No. 45, No. 52, MA7, MA8, MA100, No2200B 等が、コロンビア社製の Raven5750, Raven5250, Raven5000, Raven3500, Raven1255, Raven700 等が、キャボット社製のRegal 400R, Regal 330R, Rega 1660R, Mogul L, Monarch 700, Monarch 800, Monarch 880, Monarch 900, Monarch 1000, Monarch 1100, Monarch 1300, Monarch 1400 等が、デグッサ社製の Color Black FW1, Color Black FW2, Color Black FW2V, Color Black FW18, Color Black FW200, Color Black S150, Color Black S160, Color Black S170, Printex 35, Printex U, Printex V, Printex 140U, Special Black 6, Special Black 5, Special Black 4A, Special Black 4 等が使用できる。イエローインクに使用される顔料としては、C.I. Pigment Yellow 1, C.I. Pigment Yellow 2, C.I. Pigment Yellow 3, C.I. Pigment Yellow 12, C.I. Pigment Yellow 13, C.I. Pigment Yellow 14C, C.I. Pigment Yellow 16, C.I. Pigment Yellow 17, C.I. Pigment Yellow 73, C.I. Pigment Yellow 74, C.I. Pigment Yellow 75, C.I. Pigment Yellow 83, C.I. Pigment Yellow 93, C.I. Pigment Yellow 95, C.I. Pigment Yellow 97, C.I. Pigment Yellow 98, C.I. Pigment Yellow 114, C.I. Pigment Yellow 128, C.I. Pigment Yellow 129, C.I. Pigment Yellow 151, C.I. Pigment Yellow 154 等が挙げられる。また、マゼンタインクに使用される顔料としては、C.I. Pigment Red 5, C.I. Pigment Red 7, C.I. Pigment Red 12, C.I. Pigment Red 48(Ca), C.I. Pigment Red 48(Mn), C.I. Pigment Red 57(Ca), C.I. Pigment Red 57:1, C.I. Pigment Red 112, C.I. Pigment Red 123, C.I. Pigment Red 168, C.I. Pigment Red 184, C.I. Pigment Red 202 等が挙げられる。シアンインクに使用される顔料としては、C.I. Pigment Blue 1, C.I. Pigment Blue 2, C.I. Pigment Blue 3, C.I. Pigment Blue 15:3, C.I. Pigment Blue 15:34, C.I. Pigment Blue 16, C.I. Pigment Blue

22. C.I. Pigment Blue 60, C.I. Vat Blue 4, C.I. Vat Blue 60 等が挙げられる。

これらの顔料の粒径は、 $10\ \mu\text{m}$  以下が好ましく、より好ましくは  $0.1\ \mu\text{m}$  以下である。

### (c) 水溶性有機溶剤

本発明の第一の態様によるインク組成物は水溶性有機溶媒を含んでなる。この水溶性有機溶媒は、好ましくは高沸点有機溶媒である。高沸点有機溶媒剤の好ましい例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類、尿素、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどがあげられる。

これらの添加量は、インクの 10～40 重量%が好ましく、より好ましくは 10～20 重量%の範囲である。

さらに、本発明の好ましい態様によれば、インク組成物の乾燥時間を短くするために、上記高沸点有機溶媒に加え、低沸点有機溶媒を加えることができる。低沸点有機溶媒の好ましい例としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、iso-ブタノール、n-ペンタノールなどが挙げられる。特に一価のアルコールが好ましく用いられる。これらの添加量は適宜決定されてよいが、インクの 10～40 重量%程度が好ましく、より好ましくは 10～20 重量%の範囲である。

## (d) その他の成分

本発明の好ましい態様によれば、本発明の第一の態様によるインク組成物は、水酸化アルカリ、三級アミン、またはアンモニアを含有してなるのが好ましい。これらの添加によって、長期間の保管においても色材の凝集や粘度の上昇がなく、保存安定性に優れ、また、開放状態（室温で空気に触れている状態）で放置しても流動性と再分散性を長時間維持し、さらに、印字中もしくは印字中断後の再起動時にノズルの目詰まりが生じることもなく吐出安定性が高いインク組成物が得られる。

本発明によるインク組成物に添加することができる水酸化アルカリの例は、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムであり、インク組成物への添加量は、0.01～5重量%程度が好ましく、より好ましくは0.05～3重量%程度である。

三級アミンの例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリイソプロペノールアミン、ブチルジエタノールアミン等が挙げられる。これらは、単独で使用しても併用しても構わない。これら三級アミンのインク組成物への添加量は、0.1～10重量%程度が好ましく、より好ましくは0.5～5重量%程度である。

本発明によるインク組成物は、さらに界面活性剤を含有することができる。界面活性剤の例としては、アニオン性界面活性剤（例えばドデシルベンゼルスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩など）、非イオン性界面活性剤（例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミドなど）および、アセチレングリコール（オレフィンY、並びにサーフィノール82、104、440、465、および485（いずれもAir Products and Chemicals Inc. 製）が挙げられる。これらは単独使用または二種以上を併用することができる。

## 22

本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は糖を含むことができる。添加することができる糖は、単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類および四糖類を含む）および多糖類があげられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトール、（ソルビット）、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース、などがあげられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、 $\alpha$ -シクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖（例えば、糖アルコール（一般式  $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ （ここで、 $n=2\sim5$ の整数を表す）で表される）、酸化糖（例えば、アルドン酸、ウロン酸など）、アミノ酸、チオ糖などがあげられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチトール、ソルビットなどがあげられる。これら糖類の含有量は、インクの0.1～40重量%程度が好ましく、より好ましくは1～30重量%の範囲である。

更に、本発明のインク組成物には、ポリマー微粒子を含有することができる。本発明に用いられるポリマー微粒子の例としては、アクリル系ポリマー、酢酸ビニル系ポリマー、スチレン-ブタジエン系コポリマー、アクリル-スチレン系コポリマー、ブタジエン系ポリマー、スチレン系ポリマーなどが挙げられる。また、これらのポリマー微粒子の粒子径は200nm程度以下が好ましく、より好ましくは5～200nm程度である。

本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子は、ポリマーエマルジョンの分散粒子としてインク組成物中に分散されてなるのが好ましい。すなわち、本発明によるインク組成物を調製するにあたり、ポリマー微粒子は、ポリマーエマルジョンの形態で、インク組成物を構成する成分と混合されるのが好ましい。これらのポリマー微粒子はポリマーエマルジョンの形態として市販されているものを使用することも可能であり、例えばマイクロジェルE1002、E-5002（スチレン-アクリル系ポリマーエマルジョン、日本ペイント株式会社製）、ボンコート4001（アクリル系ポリマーエマルジョン、大日本インキ化学工業株式会社）、ボンコート5454（スチレン-アクリル系ポリマーエマルジョン、

## 23

大日本インキ化学工業株式会社)、SAE-1014(スチレン-アクリル系ポリマーエマルジョン、日本ゼオン株式会社製)、サイビノールSK-200(アクリル系ポリマーエマルジョン、サイデン化学株式会社製)などが挙げられる。

本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子を構成するポリマーのガラス転移点は30℃以下であるものが好ましい。このようなポリマーを用いることで本発明によるインク組成物は、常温において確実に皮膜を形成する。

更に本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子がポリマーエマルジョンの分散粒子としてインク組成物中に分散されてなる場合、ポリマーエマルジョンの最低成膜温度は30℃以下であることが好ましい。ここで、最低成膜温度とは、ポリマーエマルジョンをアルミニウム等の金属板の上に薄く流延し、温度を上げていった時に透明な連続フィルムの形成される温度をいう。この態様によれば、印刷物の速乾性、指蝕性、耐擦性、および耐水性の向上を図ることができる。

本発明の第一の態様によるインク組成物は、その他、必要に応じて、pH調整剤、防腐剤、防かび剤、りん系酸化防止剤等を含むことができる。

本発明によるインク組成物は、前記成分を適当な方法で分散、混合することによって製造することができる。好ましくは、まず顔料と高分子分散剤と水とを適当な分散機(攪拌機、ホモジナイザ、二軸ミキサー、ディスパーサー、超音波ホモジナイザーなど)で混合し、均一な色材分散液を調製し、次いで、水に、沸点が180℃以上の水溶性有機溶媒、糖、pH調整剤、防腐剤、防かび剤等を加えて充分溶解させ、インク溶媒を調製する。前記色材分散液を適当な分散機で攪拌しながら、前記のインク溶媒を徐々に滴下し、さらに充分攪拌する。充分に攪拌した後に、目詰まりの原因となる粗大粒子および異物を除去するためにろ過を行って目的のインク組成物を得る。

### 第二の態様によるインク組成物

本発明の第二の態様によるインク組成物は、基本的に、色材と、水と、水溶性有機溶剤とを少なくとも含んでなる。そしてこの色材は、染料または顔料を、分子鎖中に紫外線吸収活性および／または光安定化活性を有する部位を有してなる高分子により包含し、かつ微粒子の形態にあるものである。

## (a) 色材

本発明の第二の態様によるインク組成物に用いられる色材は、染料または顔料を特定の高分子により包含し、かつ微粒子の形態とされたものである。そして、本発明においてこの高分子は、分子鎖中に紫外線吸収活性および／または光安定化活性を有する部位を有してなるものである。

本発明の好ましい態様によれば、この高分子は、紫外線吸収活性および／または光安定化活性を有する部位を有するモノマーを重合成分とする重合体または共重合体、または高分子に紫外線吸収活性および／または光安定化活性を有する部位がグラフト重合されたものを意味する。

また、本発明の好ましい態様によれば、前記紫外線吸収活性および／または光安定化活性を有する部位とは、芳香族単環炭化水素基、縮合多環芳香族炭化水素基、複素単環基、および縮合複素環基からなる群から選択され、200～400 nmの領域に吸収能を有するものを意味する。さらに前記紫外線吸収活性および／または光安定化活性を有する部位の具体例としては、上記の本発明の第一の態様において説明した、ベンゾトリアゾール骨格、ベンゾフェノン骨格、サリチレート骨格、シアノアクリレート構造、ヒンダードフェノール骨格、またはヒンダードアミン骨格を有するものが挙げられる。

本発明において、分子鎖中に紫外線吸収活性および／または光安定化活性を有する部位を有してなる高分子は、紫外線吸収活性および／または光安定化活性を有する部位を有するモノマーを重合成分とし、それを重合させたホモポリマーまたは、他のモノマーと共重合させたコポリマーとして得ることができる。あるいは、分子鎖中に紫外線吸収活性および／または光安定化活性を有する部位を有してなる高分子は、高分子に、紫外線吸収活性および／または光安定化活性を有する部位をグラフト重合することにより得ることも可能である。このような製造法に好ましく用いられる、紫外線吸収活性および／または光安定化活性を有する部位を有してなるモノマーとしては、紫外線吸収活性および／または光安定化活性を有する部位と、エチレン性不飽和結合とを有するモノマーが挙げられる。さらにこのようなモノマーの具体例としては、エチレン性不飽和結合を有するベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、エチレン性不飽和結合を有するベンゾフェノン系

## 25

紫外線吸収剤、エチレン性不飽和結合を有するサリチレート紫外線吸収剤、エチレン性不飽和結合を有するシアノアクリレート系紫外線吸収剤、エチレン性不飽和結合を有するヒンダードフェノール系紫外線吸収剤、またはエチレン性不飽和結合を有するヒンダードアミン系光安定化剤が挙げられる。さらにこれらモノマーのエチレン性不飽和結合は、メタクロイル基、アクロイル基、ビニル基、アリル基として与えられてよい。

このようなモノマーの具体例としては、本発明の第一の態様において例示したものが挙げられる。すなわち、ベンゾフェノン骨格を有する紫外線吸収部位を有するモノマー、ベンゾトリアゾール骨格を有する紫外線吸収部位を有するモノマー、ヒンダードフェノール骨格を有する紫外線吸収部位を有するモノマー、ヒンダードアミン骨格を有する光安定部位を有するモノマーが挙げられる。

紫外線吸収能および／または光安定化能を有する部位を有するモノマーとして、市販されているものを利用することも可能であり、市販品の例としては、ベンゾトリアゾール骨格を有する紫外線吸収部位を有するモノマーとして、大塚化学株式会社から入手可能なR U V A - 9 3 (2 - (2' - ヒドロキシ - 5 - メチルアクリルオキシエチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール) が挙げられる。また、ヒンダードアミン骨格を有する光安定化部位を有するモノマーとして、旭電化工業株式会社から入手可能なアデカスタブL A - 8 2 (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルメタクリレート)、同L A - 8 7 (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルメタクリレート) が挙げられる。

さらに、上記モノマーと共重合されるモノマーとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n - ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、n - アミル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、n - ヘキシル(メタ)アクリレート、2 - エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グ

## 26

リシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート等のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルおよび酢酸ビニル等のビニルエステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等、スチレン、2-メチルスチレン、ビニルトルエン、*tert*-ブチルスチレン、クロルスチレン、ビニルアニソール、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル類；塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン類；エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブタジエン、ビニルピロリドン、塩化ビニル、ビニルエーテル、ビニルケトン、クロロプレン等と、カルボキシ基を含むアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸またはそのモノアルキルエステール、イタコン酸またはそのモノアルキルエステル、フマル酸またはそのモノアルキルエステルなどのエチレン性不飽和カルボン酸；アミド基を有するアクリルアミド、N，N-ジメチルアクリルアミド等、アミノ基を含むN-メチルアミノエチルメタクリレート、N-メチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート等のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルアミノエステル類；N-(2-ジメチルアミノエチル)アクリルアミド、N-(2-ジメチルアミノエチル)メタクリルアミド、N，N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、等のアルキルアミノ基を有する不飽和アミド類等と、ビニルピリジン等のモノビニルピリジン類、ジメチルアミノエチルビニルエーテルなどのアルキルアミノ基を有するビニルエーテル類；ビニルイミダゾール等、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸およびその塩、2-アクリロイルアミノ-2-メチルプロパンスルホン酸、およびその塩等のスルホン基を有するものが挙げられる。これらのモノマーは、単独または二種以上を混合して用いることができる。これらモノマーから得られる共重合体としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、スチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-イタコン酸エステル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリウレタン、およびポリアミドなどが挙げられる。

本発明の好ましい態様によれば、分子鎖中に紫外線吸収活性および／または光



安定化活性を有する部位を有してなる高分子は、熱可塑性であることが好ましい。

さらに、上記した紫外線吸収能および／または光安定化能を有する部位を有するモノマーがグラフト重合される高分子としては、上記のモノマーのホモポリマーまたはコポリマーが挙げられる。

本発明にあっては、上記の高分子によって染料または顔料を包含し、かつ微粒子の形態である色材を得る。本発明の好ましい態様によれば、このような微粒子形態にある色材は、例えば高分子中に染料または顔料を混合する方法、染料または顔料を高分子によりカプセル化するマイクロカプセル化法、染料または顔料をモノマーに溶解し、乳化重合する方法、マイクロエマルジョン化の手法などを用いることができる。

染料または顔料を高分子によりカプセル化する方法としては、界面重合法、*in situ*重合法、コアセルペーション法、液中乾燥法、融解分散冷却法、スプレードライイング法、液中硬化被覆法が挙げられる。具体的には、特開平9-279073号、特開平10-176130号、特開平5-239392号等に記載されている、染料または顔料を高分子中に包含した着色樹脂微粒子を得る方法に従って実施することができる。

本発明による色材は、好ましくは乳化重合法により製造される。乳化重合法は、具体的には、ポリマーを構成するモノマー成分に染料または顔料を溶解または分散させ、さらに紫外線吸収活性または光安定活性を有する部位を有するモノマーとを、重合触媒と乳化剤とを存在させた水中において乳化重合させることによって実施される。

本発明の好ましい態様によれば、本発明による色材は、カルボキシル基またはスルホン酸基のいずれかの官能基を有するものであるのが好ましく、さらにアミド基、水酸基、またはアミノ基を有してなるものが好ましい。これらの基は、上記した製造法において、モノマーの構造中に存在させてもよく、また微粒子を得た後にその表面にグラフト重合等によって付加させてもよい。

本発明の好ましい態様によれば、本発明による色材の粒径は5 nm～500 nm程度の微粒子であることが好ましく、より好ましくは50 nm～200 nm程度である。

また、本発明によるインク組成物中の色材の含有量はインク組成物の1～20重量％程度が好ましく、より好ましくは1～10重量％の範囲である。かかる色材の添加量が上記範囲にあることで、インクジェット記録方法において良好な吐出安定性が得られる。

本発明による色材が含む着色成分は染料および顔料のいずれであってもよい。

染料としては、油溶性染料、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料、分散染料、建染染料、可溶性建染染料、反応分散染料、など各種染料を使用することができる。特に、油溶性染料および分散染料が好ましい。

また、顔料としては、無機顔料、有機顔料を使用することができる。無機顔料としては、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。また、有機顔料としては、アゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など）、染料キレート（例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用できる。

カーボンブラック、イエロー顔料、マゼンタ顔料、およびシアン顔料の具体例としては、本発明の第一の態様において説明したものが挙げられる。

これらの顔料の粒径は、500nm以下が好ましく、さらに好ましくは200nm以下である。

また、本発明による色材中の染料または顔料の含有量はその発色性が損なわれない範囲で適宜決定されてよいが、色材中に0.1～99重量％程度が好ましく、より好ましくは5～90重量％の範囲である。

本発明によるインク組成物にあっては、上記の色材に加えて、他の染料および／または顔料を含んでなることができる。特に、後記する被膜形成能を有する色材と組み合わせて用いることにより、より発色性、耐水性、耐擦性、さらには耐光性に優れた画像を実現できる点で有利である。

さらに本発明の好ましい態様によれば、染料または顔料を包含する高分子は、

皮膜形成能を有するものであることが好ましい。本発明の好ましい態様によれば、この高分子は、色材の形態にあるときガラス転移点が30℃以下のものであることが好ましい。ここで、最低成膜温度とは、水中に分散した色材をアルミニウム等の金属板の上に薄く流延し、温度を上げていった時に連続フィルムの形成される温度をいう。この態様によれば、本発明によるインク組成物は室温において確実に被膜を形成し、その結果、印刷物の速乾性、指触性、耐擦性、および耐水性の向上を図ることができる。

本発明の別の態様によれば、上記色材はそれ自体発明とされる。すなわち、本発明の別の態様によれば、色材が提供され、その色材は、染料または顔料と、それを包含する分子鎖中に紫外線吸収活性および／または光安定化活性を有する部位を有してなる高分子とからなり、かつ微粒子の形態にあるものである。

#### (b) 水溶性有機溶剤

本発明の第二の態様によるインク組成物は水溶性有機溶媒を含んでなる。この水溶性有機溶媒は、好ましくは高沸点有機溶媒である。高沸点有機溶媒剤の好ましい例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類、尿素、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどがあげられる。これらの添加量は適宜決定されてよいが、インクの0.1～30重量%程度が好ましく、より好ましくは1～10重量%の範囲である。

さらに、本発明の好ましい態様によれば、インク組成物の乾燥時間を短くする

ために、上記高沸点有機溶媒に加え、低沸点有機溶媒を加えることができる。低沸点有機溶媒の好ましい例としては、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、*i*so-プロピルアルコール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*i*so-ブタノール、*n*-ペンタノールなどが挙げられる。特に一価のアルコールが好ましく用いられる。これらの添加量は適宜決定されてよいが、0.1～30重量%が好ましく、より好ましくは5～10重量%の範囲である。

本発明の好ましい態様によれば、染料とそれを包含する高分子とから色材が構成され、かつこの高分子のガラス転移点が30℃以下であるか、またはこの色材を水に分散させて得られたエマルジョンの最低成膜温度が30℃以下である場合、沸点が180℃以上の水溶性有機溶媒の使用が好ましい。上記水溶性有機溶媒の好ましい例としては、エチレングリコール（沸点：197℃；以下括弧内は沸点を示す）、プロピレングリコール（187℃）、ジエチレングリコール（245℃）、ペンタメチレングリコール（242℃）、トリメチレングリコール（214℃）、2-ブテン-1，4-ジオール（235℃）、2-エチル-1，3-ヘキサジオール（243℃）、2-メチル-2，4-ペンタンジオール（197℃）、*N*-メチル-2-ピロリドン（202℃）、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（257～260℃）、2-ピロリドン（245℃）、グリセリン（290℃）、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル（243℃）、ジプロピレングリコールモノエチルグリコール（198℃）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（190℃）、ジプロピレングリコール（232℃）、トリエチレングリコールモノメチルエーテル（249℃）、テトラエチレングリコール（327℃）、トリエチレングリコール（288℃）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（230℃）、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（202℃）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（194℃）等が挙げられる。本発明の好ましい態様によれば、高沸点水溶性溶媒として、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ペンタメチレングリコール、トリメチレングリコール、2-ブテン-1，4-ジオール、2-エチル-1，3-ヘキサジオール、2-メチル-2，4-ペンタンジオール、グリセリン、ジプロピ

レングリコール、テトラエチレングリコール、トリエチレングリコール、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、および2-ピロリドンから選択されるものを使用するのが好ましい。

(c) その他の成分

更に本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は、糖、三級アミン、水酸化アルカリ、またはアンモニアを含有してなるのが好ましい。これらの添加によって、長期間の保管においても色材の凝集や粘度の上昇がなく保存安定性に優れ、また、開放状態（室温で空気に触れている状態）で放置しても流動性と再分散性を長時間維持し、さらに、印字中もしくは印字中断後の再起動時にノズルの目詰まりが生じることもなく吐出安定性が高いインク組成物が得られる。

本発明によるインク組成物に添加することができる糖は、単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類および四糖類を含む）および多糖類があげられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトール、（ソルビット）、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース、などがあげられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、 $\alpha$ -シクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖（例えば、糖アルコール（一般式  $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ （ここで、 $n=2\sim5$ の整数を表す）で表される）、酸化糖（例えば、アルドン酸、ウロン酸など）、アミノ酸、チオ糖などがあげられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチトール、ソルビットなどがあげられる。

これら糖類の含有量は、インクの0.1～40重量％程度が好ましく、より好ましくは1～30重量％の範囲である。

本発明によるインク組成物に添加することができる三級アミンは、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリイソプロペノールアミン、ブチルジエタノ

ールアミン等が挙げられる。これらは、単独で使用しても併用しても構わない。これら三級アミンの本発明のインク組成物への添加量は、0.1～10重量%程度が好ましく、より好ましくは、0.5～5重量%である。

本発明によるインク組成物に添加することができる水酸化アルカリは、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムであり、本発明のインク組成物への添加量は、0.01～5重量%であり、好ましくは0.05～3重量%である。

本発明のインク組成物は、さらに界面活性剤を含有することができる。界面活性剤の例としては、アニオン性界面活性剤（例えばドデシルベンゼルスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩など）、非イオン性界面活性剤（例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミドなど）および、アセチレングリコール（オレフィンY、並びにサーフィノール82、104、440、465、および485（いずれもAir Products and Chemicals Inc. 製）が挙げられる。これらは単独使用または二種以上を併用することができる。

本発明の好ましい態様によれば、この第二の態様によるインク組成物にあっては、上記した色材に加え、さらに色材を加えることができる。この追加の色材は染料または顔料であることが好ましい。染料としては、直接染料、酸性染料、食用染料、反応性染料、分散染料、建染染料、可溶性建染染料、反応分散染料、などの各種染料を使用することができる。また、顔料としては、無機顔料、有機顔料を使用することができる。無機顔料としては、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。また、表面を酸化処理等の表面処理を施した表面処理カーボンブラックを使用することもできる。有機顔料としては、アゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔

料、キノフラロン顔料など）、染料キレート（例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用できる。これらの顔料の粒径は、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

また、本発明の第二の態様によるインク組成物中の追加の色材の含有量は、インク組成物の1～20重量%程度が好ましく、より好ましくは1～10重量%の範囲である。

本発明の第二の態様によるインク組成物は、その他、必要に応じて、pH調整剤、防腐剤、防かび剤、りん系酸化防止剤等を含むことができる。

#### インクジェット記録方法

本発明によるインク組成物は、上記の通りインクジェット記録方法に好ましく用いられる。さらに本発明によるインク組成物は、複数のカラーインク組成物を用いたカラーインクジェット記録方法に好ましく用いられる。このカラーインクジェット記録方法を図面を用いて説明する。

図1のインクジェット記録装置は、インク組成物をタンクに収納し、インク組成物がインクチューブを介して記録ヘッドに供給される態様である。すなわち、記録ヘッド1とインクタンク2とがインクチューブ3で連通される。ここで、インクタンク2は内部が区切られており、インク組成物、場合によって複数のカラーインク組成物の部屋が設けられてなる。

記録ヘッド1は、キャリッジ4に沿って、モーター5で駆動されるタイミングベルト6によって移動する。一方、記録媒体である紙7はプラテン8およびガイド9によって記録ヘッド1と対面する位置に置かれる。なお、この態様においては、キャップ10が設けられてなる。キャップ10には吸引ポンプ11が連結され、いわゆるクリーニング操作を行なう。吸引されたインク組成物はチューブ12を介して廃インクタンク13に溜め置かれる。

記録ヘッド1のノズル面の拡大図を図2に示す。1cで示される部分がインク組成物のノズル面であって、ノズル22、23、24、25からはそれぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、そしてブラッ

クインク組成物が吐出される。

さらに、この図2に記載の記録ヘッドを用いたインクジェット記録方法を図3を用いて説明する。記録ヘッド1は矢印A方向に移動する。その移動の間に、インク組成物を印字し、印字領域31を形成する。

さらに、インクジェット記録装置には、インク組成物の補充がインクタンクであるカートリッジを取り替えることで行なわれるものがある。また、このインクタンクは記録ヘッドと一体化されたものであってもよい。

このようなインクタンクを利用したインクジェット記録装置の好ましい例を図4に示す。図中で図1の装置と同一の部材については同一の参照番号を付した。図4の態様において、記録ヘッド1は、インクタンク2と一体化されてなる。印字方法には基本的に図1の装置と同様であってよい。そして、この態様において、記録ヘッド1とインクタンク2は、キャリッジ4上をともに移動する。

## [実 施 例]

### 実施例A

#### 高分子A1の調製

スチレン30gと、紫外線吸収能を有するモノマー2-(2'-ヒドロキシ-5-メチルアクリルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール(大塚化学社製R U V A-93)20gと、メタクリル酸50gと、重合開始剤 $\alpha$ ,  $\alpha'$ , -アゾビスイソブチロニトリル(A I B N)2gとを、トルエン200gに溶解した。混合物を脱気したのち、窒素置換しながら、60℃で反応させる。反応終了後に冷却し、生成したポリマーをメタノールで沈殿し、濾過してポリマー粉末を得た。次いで、得られたポリマー粉末を脱イオン水中に水酸化カリウムで中和し、透明な水溶液を得る。GPCにて分子量を測定したところ、分子量は7000であった。

#### 高分子A2の調製

スチレン50gと、メタクリル酸50gと、重合開始剤 $\alpha$ ,  $\alpha'$ , -アゾビスイソブチロニトリル(A I B N)2gとを、トルエン200gに溶解した。混



## 35

合物を脱気したのち、窒素置換しながら、60℃で反応させる。反応終了後に冷却し、生成したポリマーをメタノールで沈殿し、濾過してポリマー粉末を得た。次いで、得られたポリマー粉末を脱イオン水中に水酸化カリウムで中和し、透明な水溶液を得る。GPCにて分子量を測定したところ、分子量は7000であった。

ポリマーエマルジョンA1

攪拌機、還流冷却器、滴下装置、温度計および窒素導入管を備えた反応容器に、蒸留水200ml、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.6gを仕込み、窒素雰囲気中で、攪拌しながら70℃まで加温し、さらに過硫酸カリウム2gを添加した。一方、ブチルアクリレート40g、スチレン50g、アクリル酸5g、t-ドデシルメルカプタン0.10gとを混合溶解して、これを前記反応容器中に滴下した。さらに、70℃で6時間反応させた後、常温まで冷却し、中和剤としてアンモニア水を添加してPHを調製し、10μmのフィルターで濾過して、ポリマー微粒子を分散粒子とするポリマーエマルジョンを得た。

ポリマーエマルジョンのガラス転移点(T<sub>g</sub>)の測定

前記ポリマーエマルジョンの水分を乾燥させて得られたフィルムを示差走査熱量測定装置(DSC)にて昇温速度10℃/minで測定した。

最低成膜温度(MFT)の測定

最低成膜温度測定装置にアルミニウム製の試料板を装着し、試料板上の温度勾配が平衡に達したところで、試料の前記ポリマーエマルジョンを薄く延ばして乾燥させた。乾燥終了後に試料板上を観察すると、最低成膜温度以上の温度領域では透明な連続フィルムが形成されるが、最低成膜温度以下の温度領域では白色粉末状となる。この境界の温度を最低成膜温度として測定した。

インクの調製

## イエローインクA1

C. I. Pigment Yellow 93	3 重量%
高分子A1	2 重量%
グリセリン	10 重量%
トリエタノールアミン	1 重量%
KOH	0.1 重量%
純水	残量

## イエローインクA2、

C. I. Pigment Yellow 93	3 重量%
高分子A1	2 重量%
グリセリン	10 重量%
マルチトール	7 重量%
2-ピロリドン	2 重量%
トリエタノールアミン	1 重量%
KOH	0.1 重量%
純水	残量

## イエローインクA3

C. I. Pigment Yellow 93	3 重量%
高分子A1	2 重量%
ポリマーエマルジョン1	3 重量%
グリセリン	10 重量%
マルチトール	7 重量%
2-ピロリドン	2 重量%
トリエタノールアミン	1 重量%
KOH	0.1 重量%
純水	残量

## 37

## イエローインクA4

C. I. Pigment Yellow 93	3 重量%
高分子A2	2 重量%
グリセリン	10 重量%
トリエタノールアミン	1 重量%
KOH	0.1 重量%
純水	残量

## イエローインクA5

C. I. Pigment Yellow 93	3 重量%
高分子A2	2 重量%
グリセリン	10 重量%
マルチトール	7 重量%
2-ピロリドン	2 重量%
トリエタノールアミン	1 重量%
KOH	0.1 重量%
純水	残量

## イエローインクA6

C. I. Pigment Yellow 93	3 重量%
高分子A2	2 重量%
ポリマーエマルジョン1	3 重量%
グリセリン	10 重量%
マルチトール	7 重量%
2-ピロリドン	2 重量%
トリエタノールアミン	1 重量%
KOH	0.1 重量%
純水	残量

評価試験評価A1：耐光性

インクジェットプリンターMJ8000C（セイコーエプソン株式会社製）を用いて、イエローインクA1～6を、普通紙Xerox4024、XeroxP、およびインクジェット専用紙（セイコーエプソン株式会社製）に100% dutyで印字し、3cm×3cmのベタ画像を得た。

得られたベタ画像の記録物をキセノンフェードメーターを用い600時間の暴露試験を行い、ベタ画像部分の暴露前の色と暴露後の色を、Macbeth CE-7000分光光度計（Macbeth製）で測定し、CIEで規定されるL\*a\*b\*色差表示法で示し、ベタ画像部分の暴露前後の色変化を次式で求める色差で表わした。

$$\text{色差} : \Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

その結果を以下の基準で評価した。

評価A： $\Delta E^*_{ab} \leq 10$

評価B： $10 < \Delta E^*_{ab} \leq 20$

評価C： $\Delta E^*_{ab} > 20$

また、ベタ画像部分の暴露前の色濃度と暴露後の色濃度を、Macbeth濃度計TR927（Macbeth製）で測定し、ベタ画像部分の暴露前後の色濃度変化を観察した。その結果を以下の基準で評価した。

評価A：OD値の変化が5%以下

評価B：OD値の変化が5～10%

評価C：OD値の変化が10%以上

評価A2：耐擦性試験（耐ラインマーカ性）

評価1で印字した記録物を24時間常温で乾燥させた後に、水性蛍光ペンZEBRA PEN2（ゼブラ社、商品名）を用いて、記録物の印刷文字を筆圧を $4.9 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ で擦った。記録物の汚れの有無を目視で観察し、次の基準で評価した。

評価A：2回擦っても全く汚れが生じない

評価B：1回の擦りでは汚れが生じる

以上の評価結果は次に示される通りである。

イエローインク	耐 光 性		耐擦性
	色差	OD値	
A 1	A	A	B
A 2	A	A	B
A 3	A	A	A
A 4	C	C	B
A 5	C	C	B
A 6	C	C	A

### 実施例B

#### 色材の製造

##### 色材B 1

スチレン50gと、ブチルアクリレート40gと、メタクリル酸5gとを混合溶解し、さらに紫外線吸収能を有する骨格を持つモノマー2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール(大塚化学製R U V A-93)10gと、光安定可能を有する骨格を持つモノマー1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルメタクリレート(旭電化製アダガスタブL A-82)1gとを加え、混合溶解した。この混合液に、C. I. S o l v e n t R e d 63を加え、溶解した後、蒸留水100mlと、2-スルホエチルメタクリレートナトリウム塩2gと、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.1gを加え、ホモジナイザーで高速攪拌して乳化し、染料混合モノマー溶液を得た。

攪拌機、還流冷却器、滴下装置、温度計、および窒素導入管を備えた反応容器に、蒸留水200mlおよびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.1gを仕

込み、窒素雰囲気中で攪拌しながら70℃まで加温し、さらに過硫酸カリウム2gを添加した。

この反応容器に、前記染料混合モノマー溶液を徐々に滴下した。その後、70℃で5時間反応させた。反応後、常温まで冷却し、アンモニア水溶液でpHを8に調整した。その後、溶液を0.2μmのフィルターで濾過して、染料が分子鎖に紫外線吸収活性と光安定化活性を有する部位を持つ高分子で包含された色材微粒子を得た。

この色材のガラス転移点は20℃であり、粒度分布計で測定される粒径は200nm以下である。

#### 色材B2

ビーカーに、C. I. Solvent Red 60を60g、スチレンを90g、アクリル酸を12g入れ、さらに紫外線吸収能を有する骨格を持つモノマー-2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール(大塚化学製RUVA-93)18gを入れ、40℃で攪拌し、溶解させてモノマーの油相を調製した。別のビーカーにボバル600の20%溶液(日本合成化学製)90g、蒸留水180g、ノニオン系界面活性剤ゾンテスAL-12(松本油脂製)18g、および重合開始剤BPO(和光純薬製)0.3gを入れ、室温にて攪拌混合して、ボバル溶液の水相を調製した。1000ccのビーカーに上記の油相と水相を入れて混合し、乳化機を用い高速で攪拌して乳化した。次いで、この乳化液を攪拌機、温度計、および還流冷却器付きの反応容器に入れ、蒸留水をさらに200g入れ、攪拌下に窒素置換しながら40~50℃まで昇温し、5時間反応させた。その後、溶液を0.2μmのフィルターで濾過して、染料が分子鎖に紫外線吸収活性を有する部位を持つ高分子で包含された色材微粒子を得た。

#### 色材B3

C. I. Pigment Yellow 13 30gとブチルアクリレート20gとベンジンメタクリレート30gと、メタクリル酸12gと紫外線吸収能を

## 41

有する骨格を持つモノマー 2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - メタクリロキシエチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール (大塚化学製 R U V A - 9 3) 1 8 g を 4 0 ° C で攪拌し A 液を調整する。また、ポバール 6 0 0 の 2 0 % 溶液 (日本合成化学製) 9 0 g、蒸留水 2 0 0 g ノニオン系界面活性剤 ゾンデス A L - 1 2 (松本油脂製) 1 8 g、および過硫酸カリウム 1. 0 g を室温で攪拌し混合して B 液を調整する。A 液と B 液を混合し、乳化機を用いて高速で攪拌し乳化した。次いで、この乳化液を攪拌機、温度計、および還流冷却器付きの反応容器に入れ、蒸留水をさらに 2 0 0 g 入れ、攪拌下に窒素置換しながら 7 0 ° C まで昇温し、5 時間反応させる。その後、溶液を 0. 2  $\mu$ m のフィルターで濾過して、顔料が分子鎖に紫外線吸収活性を有する部位を持つ高分子で包含された色材微粒子を得た。

インク組成物

上記で得られた色材を含んだ、下記の組成を有するインク組成物を調製した。また、比較として上記色材 B 2 において用いた染料を、高分子により包含せずに添加したインク組成物を調製した。

## インク B 1

色材 B 1	5 重量%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	1 0 重量%
グリセリン	1 0 重量%
水酸化カリウム	0. 1 重量%
純水	残量

## インク B 2

色材 B 2	5 重量%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	1 0 重量%
グリセリン	1 0 重量%
水酸化カリウム	0. 1 重量%
純水	残量

## インク B 3

色材 B 1	5 重量%
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	10 重量%
グリセリン	10 重量%
オルフィン S T G (日進化学工業)	0.8 重量%
水酸化カリウム	0.1 重量%
トリエタノールアミン	0.5 重量%
純水	残量

## インク B 4

色材 B 2	5 重量%
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	10 重量%
グリセリン	10 重量%
オルフィン S T G (日進化学工業)	0.8 重量%
水酸化カリウム	0.1 重量%
トリエタノールアミン	0.5 重量%
純水	残量

## インク B 5

色材 B 2	5 重量%
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	10 重量%
グリセリン	10 重量%
水酸化カリウム	0.1 重量%
純水	残量



## 43

## インク B 6

色材 B 3	5 重量%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	1 0 重量%
グリセリン	1 0 重量%
水酸化カリウム	0. 1 重量%
純水	残量

## インク B 7

色材 B 3	5 重量%
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	1 0 重量%
グリセリン	1 0 重量%
オルフィン S T G (日進化学工業)	0. 8 重量%
水酸化カリウム	0. 1 重量%
純水	残量

## インク B 8

C. I. ダイレクトレッド 1 6	5 重量%
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	1 0 重量%
グリセリン	1 0 重量%
オルフィン S T G (日進化学工業)	0. 8 重量%
水酸化カリウム	0. 1 重量%
トリエタノールアミン	0. 5 重量%
純水	残量

評価試験評価 B 1 : 耐光性試験 1

図 1 のインクジェット記録装置を用いて、インク B 1 ～ 8 を普通紙 X e r o x

## 4 4

P およびインクジェット専用紙（セイコーエプソン株式会社製）に100% dutyで、3cm×3cmのベタ画像を印刷した。

得られた記録物を、キセノンフェードメータを用い0.25W/m<sup>2</sup>で300時間光に暴露した。ベタ画像部分の暴露前の色と暴露後の色を、Macbeth

CE-7000分光光度計（Macbeth製）で測定した。その結果より、CIEで規定されるL\* a\* b\* 色差表示法により、ベタ画像部分の暴露前後の色変化を次式で求まる色差で表した。

$$\text{色差} : \Delta E^*_{ab} = [ (\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 ]^{1/2}$$

その値を以下の基準で評価した。

評価A :  $\Delta E^*_{ab} \leq 10$

評価B :  $10 < \Delta E^*_{ab} \leq 20$

評価C :  $\Delta E^*_{ab} > 20$

評価B2 : 耐光性試験2

評価試験1で得られたベタ画像の暴露前の色濃度と暴露後の色濃度をMacbeth濃度計TR927（Macbeth製）で測定した。そして、ベタ画像部分の暴露前後の色濃度変化を求め、それを以下の基準で評価した。

評価A : OD値の変化が5%以下

評価B : OD値の変化が5%超過10%未満

評価C : OD値の変化が10%以上

評価B3 : 耐水性

評価試験B1と同様にしてベタ画像を得た。得られた記録物を水に30秒浸漬し、引き上げ自然乾燥させた。ベタ画像部分の浸漬前の色と浸漬後の色を、評価試験1と同様に測定し、その色差を求めた。

評価A :  $\Delta E^*_{ab} \leq 10$

評価B :  $\Delta E^*_{ab} > 10$

評価B4：耐擦性

評価試験1と同様にしてベタ画像を得た。得られる記録物を24時間室温で乾燥させた後、ゼブラ製水性蛍光ペン ZEBRA PEN2（商品名）を用いて、筆圧 $4.9 \times 10^5 / \text{m}^2$ で擦った。汚れの有無を目視で観察し、その結果を次のように評価した。

評価A：2回擦っても全く汚れが生じない。

評価B：1回の擦りで汚れが生じる。

評価結果は、次の表に示される通りであった。

インク	<u>耐 光 性</u>		耐水性	耐擦性
	色差	OD値		
B1	A	A	A	A
B2	A	A	A	A
B3	A	A	A	A
B4	A	A	A	—
B5	A	A	A	—
B6	A	A	A	A
B7	A	A	A	A
B8	C	C	B	B

実施例C色材C1

スチレン50gと、ブチルアクリレート40gと、メタクリル酸5gとを混合溶解し、さらに紫外線吸収能を有する骨格を持つモノマー2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール（大塚化学製RUVA-93）10gと、光安定可能を有する骨格を持つモノマー1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルメタクリレート（旭電化製アダガスタブLA-82）1gとを加え、混合溶解した。この混合液に、C. I.

## 46

Solvent Black 11を加え、溶解した後、蒸留水100mlと、2-スルホエチルメタクリレートナトリウム塩2gと、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.1gを加え、ホモジナイザーで高速攪拌して乳化し、染料混合モノマー溶液を得た。

攪拌機、還流冷却器、滴下装置、温度計、および窒素導入管を備えた反応容器に、蒸留水200mlおよびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.1gを仕込み、窒素雰囲気中で攪拌しながら70℃まで加温し、さらに過硫酸カリウム2gを添加した。

この反応容器に、前記染料混合モノマー溶液を徐々に滴下した。その後、70℃で5時間反応させた。反応後、常温まで冷却し、アンモニア水溶液でpHを8.2に調整した。その後、溶液を0.2μmのフィルターで濾過して、染料が分子鎖に紫外線吸収活性と光安定化活性を有する部位を持つ高分子で包含された第二の色材微粒子を得た。

この色材のガラス転移点は20℃であり、粒度分布計で測定される粒径は200nm以下である。

### 色材C2

上記の色材C1において、染料C. I. Solvent Black 11をC. I. Solvent Yellow 12に代えた以外は同様にして、色材C2得た。

### 色材C3

上記の色材C1において、紫外線吸収能を有する骨格を持つモノマー2（2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル）-2H-ベンゾトリアゾールと、光安定可能を有する骨格を持つモノマー1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルメタクリレートとを添加しなかったこと以外は、同様にして、色材C3を得た。

色材C4

上記の色材C2において、紫外線吸収能を有する骨格を持つモノマー2（2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル）-2H-ベンゾトリアゾールと、光安定可能を有する骨格を持つモノマー1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルメタクリレートとを添加しなかったこと以外は、同様にして、色材C4を得た。

インク組成物

上記で得られた色材を含んだ、下記表の組成を有するインク組成物を調製した。

インクC1

カーボンブラックMA7 (三菱化学株式会社製)	3.5重量%
色材C1	1重量%
スチレン-アクリル共重合体・アンモニウム塩 (分子量7000、樹脂成分38重量%：分散剤)	1.5重量%
グリセリン	10重量%
サーフィノール465	1重量%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	7重量%
Proxel XL2 (防腐剤：ZENECA社製)	0.3重量%
インク交換水	残量

インクC2

C. I. ピグメントイエロー74	3重量%
色材C2	1重量%
スチレン-アクリル共重合体・アンモニウム塩 (分子量7000、樹脂成分38重量%：分散剤)	1.5重量%
グリセリン	10重量%

## 48

サーフィノール465	1重量%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	7重量%
Proxel XL2	0.3重量%
インク交換水	残量

インクC3

カーボンブラックMA7	3.5重量%
色材C3	1重量%
スチレン-アクリル共重合体・アンモニウム塩 (分子量7000、樹脂成分38重量%：分散剤)	1.5重量%
グリセリン	10重量%
サーフィノール465	1重量%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	7重量%
Proxel XL2	0.3重量%
インク交換水	残量

インクC4

カーボンブラックMA7	3.5重量%
C. I. ダイレクトブラック154	1重量%
スチレン-アクリル共重合体・アンモニウム塩 (分子量7000、樹脂成分38重量%：分散剤)	1.5重量%
グリセリン	10重量%
サーフィノール465	1重量%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	7重量%
Proxel XL2	0.3重量%
インク交換水	残量

インクC5

C. I. ピグメントイエロー74	3重量%
-------------------	------

## 49

スチレンーアクリル共重合体・アンモニウム塩 (分子量7000、樹脂成分38重量%：分散剤)	1.5重量%
グリセリン	10重量%
サーフィノール465	1重量%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	7重量%
Proxel XL2	0.3重量%
インク交換水	残量

インクC6

C. I. ピグメントイエロー74	3重量%
色材C4	1重量%
スチレンーアクリル共重合体・アンモニウム塩 (分子量7000、樹脂成分38重量%：分散剤)	1.5重量%
グリセリン	10重量%
サーフィノール465	1重量%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	7重量%
Proxel XL2	0.3重量%
インク交換水	残量

評価試験評価C1：耐光性試験1

上記評価試験B1と同様の試験を行った。

評価C2：耐光性試験2

上記評価試験B2と同様の試験を行った。

評価C3：耐水性

上記評価試験B3と同様の試験を行った。

評価4：耐擦性

上記評価試験B4と同様の試験を行った。

評価5：OD値

以下のすべての記録紙に、評価試験B1と同様にしてベタ画像の印刷を行った。

- ① Xerox P (ゼロックス (株) 製)
- ② Ricopy 6200 (リコー (株) 製)
- ③ Xerox 4024 3R 721 (ゼロックス (株) 製)
- ④ Neenah Bond (キンバリークラーク (株) 製)
- ⑤ Xerox R (ゼロックス (株) 製)
- ⑥ やまゆり (本州製紙 (株) 製)

得られたベタ画像部分の光学濃度 (OD値) を、評価試験1と同様にして測定し、6紙のOD値の平均値を求めた。その平均値を次の基準に従い評価した。

評価A：OD値の平均値が1.30以上。

評価B：OD値の平均値が1.20以上1.30未満。

評価C：OD値の平均値が1.20未満。

以上の評価結果は、次の表に示される通りであった。

インク	<u>耐 光 性</u>		耐水性	耐擦性	OD値
	色差	OD値			
C1	A	A	A	A	A
C2	A	A	A	A	A
C3	C	C	A	A	A
C4	C	C	B	B	A
C5	C	C	A	B	B
C6	C	C	A	A	A



## 請求の範囲

1. 色材と、該色材を包含する、分子鎖中に紫外線吸収活性および／または光安定化活性を有する部位を有してなる高分子と、水と、水溶性有機溶剤とを少なくともを含んでなるインク組成物。
2. 前記高分子が分散剤として前記色材を包含する、請求項1記載のインク組成物。
3. 前記高分子の重量平均分子量または数平均分子量のいずれか一方が1,000～50,000である、請求項2に記載のインク組成物。
4. 前記高分子が、親水性基および疎水性基を有してなるものである、請求項2または3に記載のインク組成物。
5. 前記親水性基が、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アミド基、およびアミノ基からなる群から選択される少なくとも一以上の基である、請求項4に記載のインク組成物。
6. 前記疎水性基が、アルキル基、置換アルキル基、芳香族単環炭化水素基、縮合多環芳香族炭化水素基、複素単環基、および縮合複素環基からなる群から選択される少なくとも一以上の基である、請求項4に記載のインク組成物。
7. 前記高分子が、ランダム共重合体、ブロック共重合体、またはグラフト共重合体である、請求項4に記載のインク組成物。
8. 粒子径が5～200nmであるポリマー微粒子をさらに含んでなる、請求項2～7のいずれか一項に記載のインク組成物。

## 52

9. 前記ポリマー微粒子が、最低造膜温度が30℃以下であるポリマーエマルジョンの分散粒子である、請求項8に記載のインク組成物。

10. 前記高分子が前記色材を包含した微粒子の形態にある、請求項1に記載のインク組成物。

11. 前記色材が30℃以下のガラス転移点を有するものである、請求項10に記載のインク組成物。

12. 前記水溶性有機溶剤が180℃以上の沸点を有するものである、請求項11に記載のインク組成物。

13. 前記高分子が、カルボキシル基またはスルホン酸基のいずれかの官能基を有するものである、請求項10～12のいずれか一項に記載のインク組成物。

14. 前記色材の粒径が5nm～500nmである、請求項10～13のいずれか一項に記載のインク組成物。

15. 色材をさらに含んでなる、請求項10～14のいずれか一項に記載のインク組成物。

16. 前記色材が顔料または染料である、請求項15に記載のインク組成物。

17. 前記高分子が、熱可塑性ポリマーを主成分とするポリマーからなるものである、請求項1～16のいずれか一項に記載のインク組成物。

18. 前記熱可塑性ポリマーが、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、スチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重

## 53

合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーイタコン酸エステル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリウレタン、およびポリアミドからなる群から選択されるものである、請求項17に記載のインク組成物。

19. 前記紫外線吸収活性および／または光安定化活性を有する部位が、芳香族単環炭化水素基、縮合多環芳香族炭化水素基、複素単環基、および縮合複素環基からなる群から選択され、波長200～400nmの領域に吸収能を有するものである、請求項1～18のいずれか一項に記載のインク組成物。

20. 前記紫外線吸収活性または光安定化活性を有する部位が、ベンゾトリアゾール骨格、ベンゾフェノン骨格、サリチレート骨格、シアノアクリレート構造、ヒンダードフェノール骨格、またはヒンダードアミン骨格を有するものである、請求項1～19のいずれか一項に記載のインク組成物。

21. 前記高分子が、エチレン性不飽和結合を有するベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、サリチレート紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、ヒンダードフェノール系紫外線吸収剤、またはヒンダードアミン系光安定化剤をモノマーとする重合体または共重合体である、請求項1～20のいずれか一項に記載のインク組成物。

22. インクジェット記録方法に用いられる、請求項1～21のいずれか一項に記載のインク組成物。

23. インク組成物を付着させて記録媒体に印字を行う記録方法であって、インク組成物として請求項1～22のいずれか一項に記載のインク組成物を用いる、記録方法。

24. インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて印字を行うインクジェット記録方法であって、インク組成物として請求項1～22のい

## 54

ずれか一項に記載のインク組成物を用いる、インクジェット記録方法。

25. 請求項23または24に記載の記録方法によって印刷が行われた、記録物。

26. 染料または顔料と、それを包含する分子鎖中に紫外線吸収活性および／または光安定化活性を有する部位を有してなる高分子とからなり、かつ微粒子の形態にある、色材。

27. 前記紫外線吸収活性および／または光安定化活性を有する部位が、芳香族単環炭化水素基、縮合多環芳香族炭化水素基、複素単環基、および縮合複素環基からなる群から選択され、波長200～400nmの領域に吸収能を有するものである、請求項26に記載の色材。

28. 前記紫外線吸収活性または光安定化活性を有する部位が、ベンゾトリアゾール骨格、ベンゾフェノン骨格、サリチレート骨格、シアノアクリレート構造、ヒンダードフェノール骨格、またはヒンダードアミン骨格を有するものである、請求項26または27に記載の色材。

29. 前記高分子が、エチレン性不飽和結合を有するベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、サリチレート紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、ヒンダードフェノール系紫外線吸収剤、またはヒンダードアミン系光安定化剤をモノマーとする重合体または共重合体である、請求項26～28のいずれか一項に記載の色材。

30. 前記色材が30℃以下のガラス転移点を有するものである、請求項26～29のいずれか一項に記載の色材。

31. 前記高分子が、熱可塑性ポリマーを主成分とするポリマーからなるも

## 55

のである、請求項26～30のいずれか一項に記載の色材。

32. 前記熱可塑性ポリマーが、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、スチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-イタコン酸エステル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリウレタン、およびポリアミドからなる群から選択されるものである、請求項31に記載の色材。

33. 前記高分子が、カルボキシル基またはスルホン酸基のいずれかの官能基を有するものである、請求項32に記載の色材。

34. 前記色材の粒径が5nm～500nmである、請求項26～33のいずれか一項に記載のインク組成物。

35. ポリマーエマルジョンの形態にある、請求項26～34のいずれか一項に記載の色材。

36. インクジェット記録用インクに用いられる、請求項36～35のいずれか一項に記載の色材。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

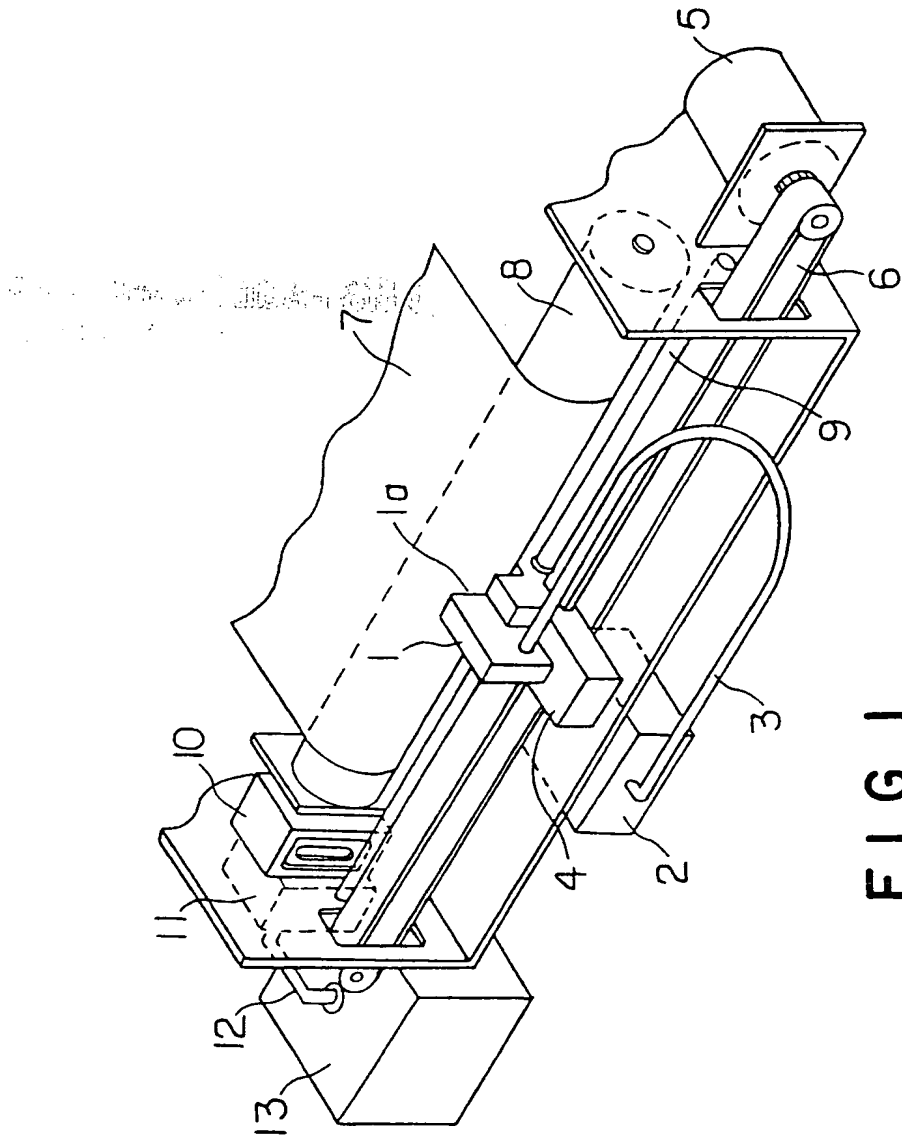


FIG. 1

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



2 / 3

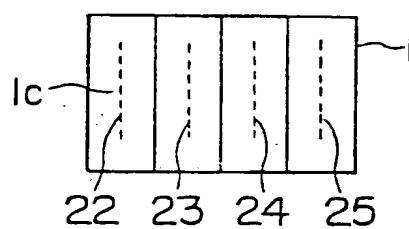


FIG. 2

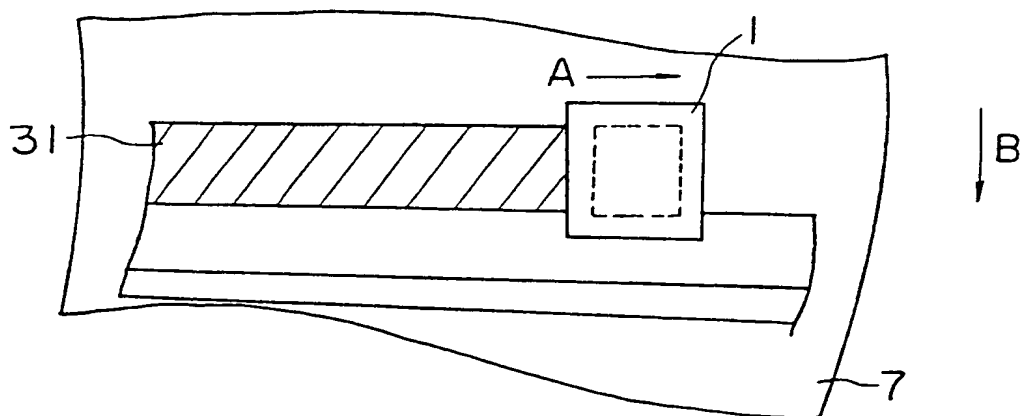


FIG. 3

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

3/3

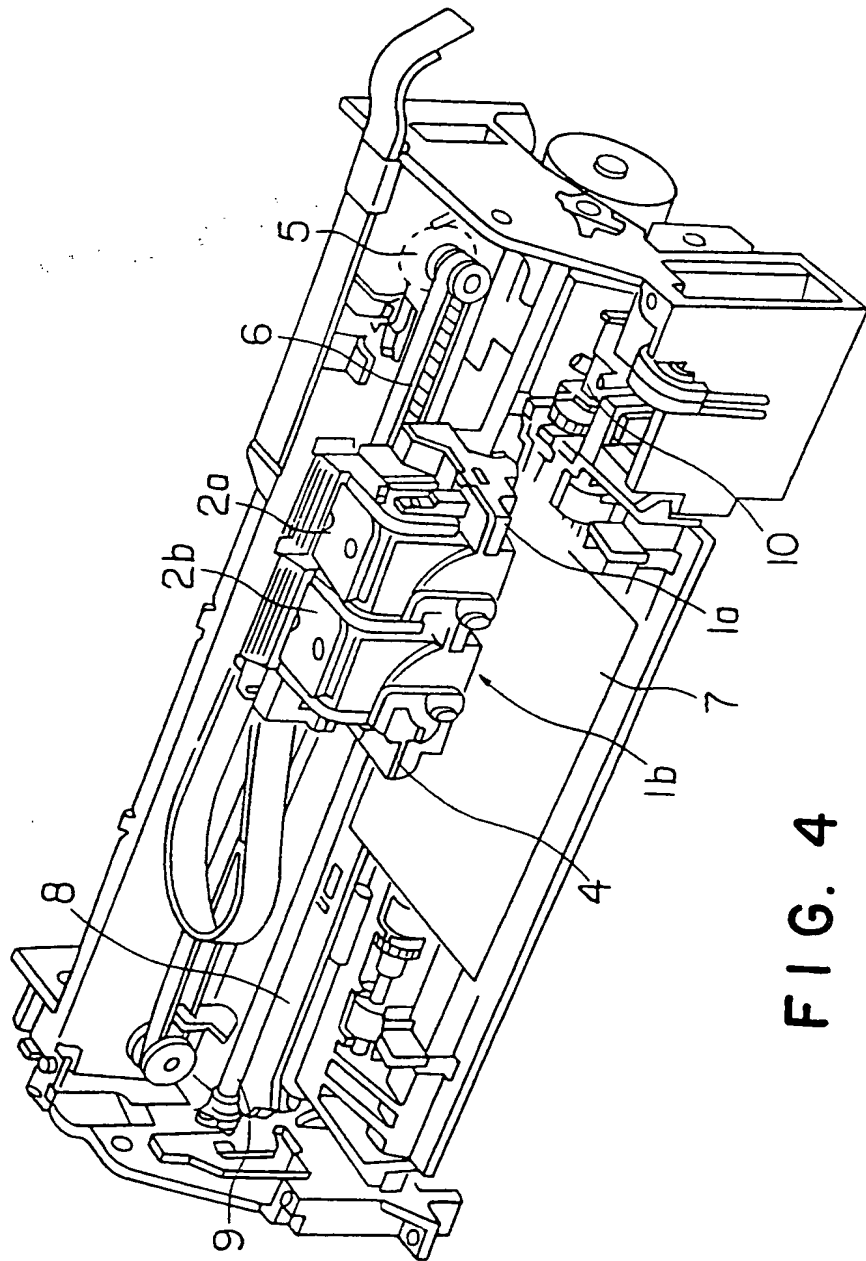


FIG. 4

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03375

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>6</sup> C09D11/10, C09D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>6</sup> C09D11/00-11/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 9-241327, A (Asahi Denka Kogyo K.K.), 16 September, 1997 (16. 09. 97), Claims (Family: none)	1-36
A	JP, 9-255907, A (Sony Corp.), 30 September, 1997 (30. 09. 97), Claims ; Par. Nos. [0089], [0090] (Family: none)	1-36
A	JP, 49-99328, A (Mitsubishi Metal Mining Co., Ltd.), 19 September, 1974 (19. 09. 74), Claims (Family: none)	1-36
PA	JP, 10-279854, A (Seiko Epson Corp.), 20 October, 1998 (20. 10. 98), Claims ; Par. No. [0049] (Family: none)	1-36
PA	JP, 11-12519, A (Seiko Epson Corp.), 19 January, 1999 (19. 01. 99), Claims & EP, 875544, A1	1-36

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
--	--

Date of the actual completion of the international search  
7 September, 1999 (07. 09. 99)

Date of mailing of the international search report  
21 September, 1999 (21. 09. 99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03375

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EA	JP, 11-199808, A (Seiko Epson Corp.), 27 July, 1999 (27. 07. 99), Claims (Family: none)	1-36

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> C09D11/10, C09D11/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> C09D11/00-11/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 9-241327, A (旭電化工業株式会社), 16. 9月, 1997 (16. 09. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1~36
A	J P, 9-255907, A (ソニー株式会社), 30. 9月, 1997 (30. 09. 97), 特許請求の範囲, 段落番号(0089)-(0090) (ファミリーなし)	1~36
A	J P, 49-99328, A (三菱金属鉱業株式会社), 19. 9月, 1974 (19. 09. 74), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1~36

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「I」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 09. 99

国際調査報告の発送日

21.09.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上千弥子

印

4 V

9356

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

## C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	J P, 10-279854, A (セイコーエプソン株式会社), 20. 10月, 1998 (20. 10. 98), 特許請求の範囲, 段落番号(0049) (ファミリーなし)	1~36
PA	J P, 11-12519, A (セイコーエプソン株式会社), 19. 1月, 1999 (19. 01. 99), 特許請求の範囲& E P 875544, A1	1~36
EA	J P, 11-199808, A (セイコーエプソン株式会社), 27. 7月, 1999 (27. 07. 99), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1~36



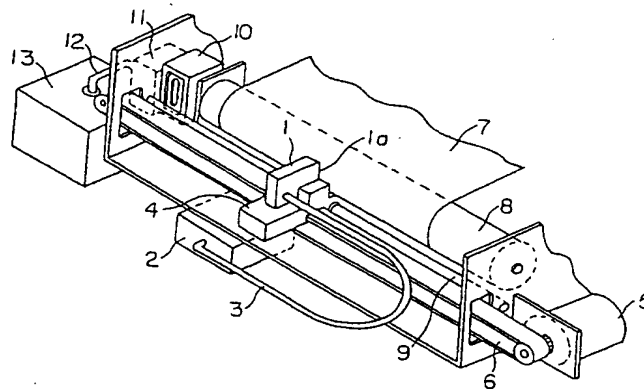
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C09D 11/10, 11/00		A1	(11) 国際公開番号 WO99/67337
			(43) 国際公開日 1999年12月29日(29.12.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03375		(74) 代理人 佐藤一雄, 外(SATO, Kazuo et al.) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo, (JP)	
(22) 国際出願日 1999年6月24日(24.06.99)			
(30) 優先権データ 特願平10/177887 1998年6月24日(24.06.98) JP 特願平10/315998 1998年11月6日(06.11.98) JP 特願平10/333013 1998年11月24日(24.11.98) JP		(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION)[JP/JP] 〒163-0811 東京都新宿区西新宿二丁目4番1号 Tokyo, (JP)		添付公開書類 国際調査報告書	
(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 宮林利行(MIYABAYASHI, Toshiyuki)[JP/JP] 加藤真一(KATO, Shinichi)[JP/JP] 〒399-8502 長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano, (JP)			

(54)Title: INK COMPOSITION PROVIDING IMAGE EXCELLENT IN LIGHT STABILITY

(54)発明の名称 耐光性に優れた画像を実現するインク組成物



(57) Abstract

A color material providing an ink composition being excellent in light stability, water resistance, coloring properties and heat resistance and an ink composition comprising the same. The ink composition comprises a color material, a polymer having a moiety which has ultra-violet rays absorbing activity and/or light stability imparting activity, water and a water-soluble organic solvent, wherein the color material is contained in the polymer. The ink composition has two preferred embodiments. In a first embodiment, the ink composition contains the color material as a dispersing agent. In a second embodiment, the polymer is present in the form of particles containing the color material. And, the ink composition comprises a dye or a pigment and a polymer having a moiety which has ultra-violet rays absorbing activity and/or light stability imparting activity, wherein the color material is contained in the polymer, and is present in the form of particles.

EXPRESS MAIL LABEL  
NO.: EL386267616US

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03375

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>6</sup> C09D11/10, C09D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>6</sup> C09D11/00-11/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 9-241327, A (Asahi Denka Kogyo K.K.), 16 September, 1997 (16. 09. 97), Claims (Family: none)	1-36
A	JP, 9-255907, A (Sony Corp.), 30 September, 1997 (30. 09. 97), Claims ; Par. Nos. [0089], [0090] (Family: none)	1-36
A	JP, 49-99328, A (Mitsubishi Metal Mining Co., Ltd.), 19 September, 1974 (19. 09. 74), Claims (Family: none)	1-36
PA	JP, 10-279854, A (Seiko Epson Corp.), 20 October, 1998 (20. 10. 98), Claims ; Par. No. [0049] (Family: none)	1-36
PA	JP, 11-12519, A (Seiko Epson Corp.), 19 January, 1999 (19. 01. 99), Claims & EP, 875544, A1	1-36

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
7 September, 1999 (07. 09. 99)

Date of mailing of the international search report  
21 September, 1999 (21. 09. 99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office  
EXPRESS MAIL LABEL  
NO. EL386267616US  
Pat. No.

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP99/03375

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EA	JP, 11-199808, A (Seiko Epson Corp.), 27 July, 1999 (27. 07. 99), Claims (Family: none)	1-36

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

120839-550

原本(出願用) - 印刷日時 1999年06月24日 (24.06.1999) 木曜日 14時06分21秒

0	受理官庁記入欄	
0-1	国際出願番号	
0-2	国際出願日	
0-3	(受付印)	
0-4	この特許協力条約に基づく国際出願願書(様式 - PCT/RO/101)は、右記によって作成された。	PCT-EASY Version 2.84 (updated 01.06.1999)
0-5	申立て 出願人は、この国際出願が特許協力条約に従って処理されることを請求する。	
0-6	出願人によって指定された受理官庁	日本国特許庁 (RO/JP)
0-7	出願人又は代理人の書類記号	120839-550
I	発明の名称	耐光性に優れた画像を実現するインク組成物
II	出願人	
II-1	この欄に記載した者は	出願人である (applicant only)
II-2	右の指定国についての出願人である。	米国を除くすべての指定国 (all designated States except US)
II-4ja	名称	セイコーエプソン株式会社
II-4en	Name	SEIKO EPSON CORPORATION
II-5ja	あて名:	163-0811 日本国 東京都 新宿区 西新宿二丁目4番1号
II-5en	Address:	4-1, Nishi-Shinjuku 2-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 163-0811 Japan
II-6	国籍(国名)	日本国 JP
II-7	住所(国名)	日本国 JP
III-1	その他の出願人又は発明者	
III-1-1	この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-1-2	右の指定国についての出願人である。	米国のみ (US only)
III-1-4ja	氏名(姓名)	宮林 利行
III-1-4en	Name (LAST, First)	MIYABAYASHI, Toshiyuki
III-1-5ja	あて名:	399-8502 日本国 長野県 諏訪市 大和三丁目3番5号
III-1-5en	Address:	セイコーエプソン株式会社内 c/o-Seiko-Epson-Corporation, 3-5, Owa 3-chome, Suwa-shi, Nagano 399-8502 Japan
III-1-6	国籍(国名)	日本国 JP
III-1-7	住所(国名)	日本国 JP

EXPRESS MAIL LABEL  
NO.: EL386267616US

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

III-2	その他の出願人又は発明者	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only)
III-2-1	この欄に記載した者は	
III-2-2	右の指定国についての出願人である。	
III-2-4ja	氏名(姓名)	
III-2-4en	Name (LAST, First)	
III-2-5ja	あて名:	
III-2-5en	Address:	
III-2-6	国籍 (国名)	日本国 JP
III-2-7	住所 (国名)	日本国 JP
IV-1	代理人又は共通の代表者、通知のあて名 下記の者は国際機関において右記のごとく出願人のために行動する。	代理人 (agent)
IV-1-1ja	氏名(姓名)	佐藤 一雄 SATO, Kazuo 100-0005 日本国 東京都 千代田区 丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号 協和特許法律事務所 Kyowa Patent & Law Office, Room 323, Fuji Bldg., 2-3, Marunouchi 3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-0005 Japan 03-3211-2321 03-3211-1386 Kyowa@magical3.egg.or.jp
IV-1-1en	Name (LAST, First)	
IV-1-2ja	あて名:	
IV-1-2en	Address:	
IV-1-3	電話番号	
IV-1-4	ファクシミリ番号	
IV-1-5	電子メール	
IV-2	その他の代理人	筆頭代理人と同じあて名を有する代理人 (additional agent(s) with same address as first named agent)
IV-2-1ja	氏名	小野寺 捷洋; 紺野 昭男 ONODERA, Katsuumi; KONNO, Akio
IV-2-1en	Name(s)	
V	国の指定	
V-1	広域特許 (他の種類の保護又は取扱いを求める場合には括弧内に記載する。)	EP: AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE 及びヨーロッパ特許条約と特許協力条約の締約国である他の国
V-2	国内特許 (他の種類の保護又は取扱いを求める場合には括弧内に記載する。)	JP US

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## 特許協力条約に基づく国際出願願書

120839-550

原本（出願用） - 印刷日時 1999年06月24日（24.06.1999）木曜日 14時06分21秒

V-5	指定の確認の宣言 出願人は、上記の指定に加えて、規則4.9(b)の規定に基づき、特許協力条約のもとで認められる他の全ての国の指定を行う。ただし、V-6欄に示した国の指定を除く。出願人は、これらの追加される指定が確認を条件としていること、並びに優先日から15月が経過する前にその確認がなされない指定は、この期間の経過時に、出願人によって取り下げられたものとみなされることを宣言する。	
V-6	指定の確認から除かれる国	なし (NONE)
VI-1	先の国内出願に基づく優先権主張	
VI-1-1	先の出願日	1998年06月24日 (24.06.1998)
VI-1-2	先の出願番号	特願平10-177887号
VI-1-3	国名	日本国 JP
VI-2	先の国内出願に基づく優先権主張	
VI-2-1	先の出願日	1998年11月06日 (06.11.1998)
VI-2-2	先の出願番号	特願平10-315998号
VI-2-3	国名	日本国 JP
VI-3	先の国内出願に基づく優先権主張	
VI-3-1	先の出願日	1998年11月24日 (24.11.1998)
VI-3-2	先の出願番号	特願平10-333013号
VI-3-3	国名	日本国 JP
VI-4	優先権証明書送付の請求 上記の先の出願のうち、右記の番号のものについては、出願書類の認証謄本を作成し国際事務局へ送付することを、受理官庁に対して請求している。	VI-2, VI-3
VII-1	特定された国際調査機関(ISA)	日本国特許庁 (ISA/JP)
VIII	照合欄	用紙の枚数
VIII-1	願書	4
VIII-2	明細書	50
VIII-3	請求の範囲	5
VIII-4	要約	1
VIII-5	図面	3
VIII-7	合計	63
VIII-8	添付書類	添付
VIII-8	手数料計算用紙	✓
VIII-9	別個の記名押印された委任状	✓
VIII-12	優先権証明書	優先権証明書 VI-1
VIII-16	PCT=EASYディスク	-
VIII-17	その他	納付する手数料に相当する特許印紙を貼付した書面
VIII-17	その他	優先権書類送付請求書
VIII-18	要約書とともに提示する図の番号	1
VIII-19	国際出願の使用言語名:	日本語 (Japanese)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

IX-1	提出者の記名押印	
IX-1-1	氏名(姓名)	佐藤 一雄
IX-2	提出者の記名押印	
IX-2-1	氏名(姓名)	小野寺 捷洋
IX-3	提出者の記名押印	
IX-3-1	氏名(姓名)	紺野 昭男

## 受理官庁記入欄

10-1	国際出願として提出された書類 の実際の受理の日	
10-2	図面：	
10-2-1	受理された	
10-2-2	不足図面がある	
10-3	国際出願として提出された書類 を補完する書類又は図面であつ てその後期間内に提出されたも の実際の受理の日（訂正日）	
10-4	特許協力条約第11条(2)に基づ く必要な補完の期間内の受理の 日	
10-5	出願人により特定された国際調 査機関	ISA/JP
10-6	調査手数料未払いにつき、国際 調査機関に調査用写しを送付し ていない	

## 国際事務局記入欄

11-1	記録原本の受理の日	
------	-----------	--

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# PATENT COOPERATION TREATY

PCT/JP99/03375  
U 012618-1

PCT

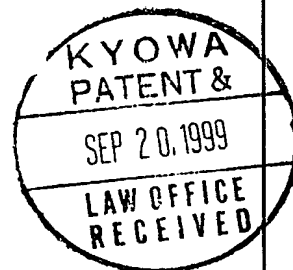
## NOTIFICATION OF RECEIPT OF RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SATO, Kazuo  
Kyowa Patent & Law Office,  
Room 323, Fuji Bldg.,  
2-3, Marunouchi 3-chome,  
Chiyoda-ku, Tokyo 100-0005  
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 20 July 1999 (20.07.99)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 120839-550	International application No. PCT/JP99/03375

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

SEIKO EPSON CORPORATION (for all designated States except US)  
MIYABAYASHI, Toshiyuki et al (for US)

International filing date : 24 June 1999 (24.06.99)  
Priority date(s) claimed : 24 June 1998 (24.06.98)  
06 November 1998 (06.11.98)  
24 November 1998 (24.11.98)

Date of receipt of the record copy  
by the International Bureau : 12 July 1999 (12.07.99)

List of designated Offices :

EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE  
National : JP, US

### ATTENTION

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

- ☒ time limits for entry into the national phase
- ☒ confirmation of precautionary designations
- ☒ requirements regarding priority documents

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35 Form PCT/IB/301 (July 1998)</p> <p><b>EXPRESS MAIL LABEL</b> NO. EL386267616US</p>	<p>Authorized officer: Y. KUWAHARA</p> <p>Telephone No. (41-22) 338.83.38</p>
---	---

002742129

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PATENT COOPERATION TREATY

U 012618-1

PCT

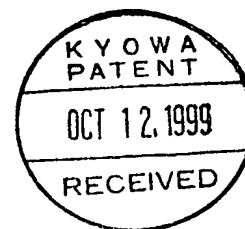
NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SATO, Kazuo  
Kyowa Patent & Law Office,  
Room 323, Fuji Bldg.,  
2-3, Marunouchi 3-chome,  
Chiyoda-ku, Tokyo 100-0005  
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 28 September 1999 (28.09.99)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
Applicant's or agent's file reference 120839-550	
International application No. PCT/JP99/03375	
International publication date (day/month/year) Not yet published	
Applicant SEIKO EPSON CORPORATION et al	International filing date (day/month/year) 24 June 1999 (24.06.99)  Priority date (day/month/year) 24 June 1998 (24.06.98)

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
24 June 1998 (24.06.98)	10/177887	JP	12 July 1999 (12.07.99)
06 Nove 1998 (06.11.98)	10/315998	JP	13 Augu 1999 (13.08.99)
24 Nove 1998 (24.11.98)	10/333013	JP	13 Augu 1999 (13.08.99)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Carlos Naranjo

EXPRESS MAIL LABEL

Telephone No. (41-22) 338.83.38

NO. PCT/JP99/03375

002866429

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**





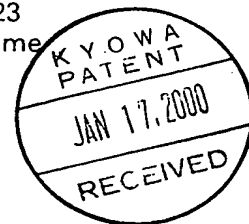
PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE  
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL  
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SATO, Kazuo  
Kyowa Patent & Law Office  
Fuji Building, Room 323  
2-3, Marunouchi 3-chome  
Chiyoda-ku  
Tokyo 100-0005  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 29 December 1999 (29.12.99)		
Applicant's or agent's file reference 120839-550		IMPORTANT NOTICE
International application No. PCT/JP99/03375	International filing date (day/month/year) 24 June 1999 (24.06.99)	Priority date (day/month/year) 24 June 1998 (24.06.98)
Applicant SEIKO EPSON CORPORATION et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

EP,JP,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

None

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 29 December 1999 (29.12.99) under No. WO 99/67337

**REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)**

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

**REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))**

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 340.14.86	Authorized officer J. Zahra Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---

EXPRESS MAIL LABEL  
NO. BL 386267616US

Form PCT/IB/301 (2.06.99)

3025507

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

E P



P C T

## 国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第 40、41 条)  
[PCT 18 条、PCT 規則 43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 120839-550	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 99/03375	国際出願日 (日.月.年) 24.06.99	優先日 (日.月.年) 24.06.98
出願人 (氏名又は名称) セイコーエプソン株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第 41 条 (PCT 18 条) の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

1. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。  
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。  
☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第 47 条 (PCT 規則 38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、  
第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。 ☐ なし  
☐ 出願人は図を示さなかった。  
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> C09D11/10, C09D11/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> C09D11/00-11/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 9-241327, A (旭電化工業株式会社), 16. 9月, 1997 (16. 09. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1~36
A	JP, 9-255907, A (ソニー株式会社), 30. 9月, 1997 (30. 09. 97), 特許請求の範囲, 段落番号(0089)-(0090) (ファミリーなし)	1~36
A	JP, 49-99328, A (三菱金属鉱業株式会社), 19. 9月, 1974 (19. 09. 74), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1~36

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 09. 99

国際調査報告の発送日

21.09.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上千弥子



4V

9356

電話番号 03-3581-1101 内線

3483

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	J P, 10-279854, A (セイコーエプソン株式会社), 20. 10月, 1998 (20. 10. 98), 特許請求の範囲, 段落番号(0049) (ファミリーなし)	1 ~ 36
PA	J P, 11-12519, A (セイコーエプソン株式会社), 19. 1月, 1999 (19. 01. 99), 特許請求の範囲 & E P 875544, A1	1 ~ 36
EA	J P, 11-199808, A (セイコーエプソン株式会社), 27. 7月, 1999 (27. 07. 99), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 ~ 36

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



PCT

## 国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)  
〔PCT 18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 120839-550	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/J P 99/03375	国際出願日 (日.月.年) 24.06.99	優先日 (日.月.年) 24.06.98	
出願人(氏名又は名称) セイコーエプソン株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT 18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> C09D11/10, C09D11/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> C09D11/00-11/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 9-241327, A (旭電化工業株式会社), 16. 9月, 1997 (16. 09. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1~36
A	J P, 9-255907, A (ソニー株式会社), 30. 9月, 1997 (30. 09. 97), 特許請求の範囲, 段落番号(0089)-(0090) (ファミリーなし)	1~36
A	J P, 49-99326, A (三菱金属鉱業株式会社), 19. 9月, 1974 (19. 09. 74), 特許請求の範囲&DE, 2364608, A1&US, 3936437, A	1~36

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 09. 99

国際調査報告の発送日

21.09.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上千弥子

4 V

9356

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P A	J P, 10-279854, A (セイコーエプソン株式会社), 20. 10月, 1998 (20. 10. 98), 特許請求の範囲, 段落番号(0049) (ファミリーなし)	1~36
P A	J P, 11-12519, A (セイコーエプソン株式会社), 19. 1月, 1999 (19. 01. 99), 特許請求の範囲& E P 875544, A1	1~36
E A	J P, 11-199808, A (セイコーエプソン株式会社), 27. 7月, 1999 (27. 07. 99), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1~36

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**